ANALYTICA CHIMICA ACTA

Vol. 4 (1950)

ANALYTICA CHIMICA ACTA

International journal dealing with every branch of analytical chemistry
Revue internationale consacrée à tous les domaines de la chimie analytique
Internationale Zeitschrift für alle Gebiete der analytischen Chemie

Organe Officiel de la Section de Chimie Analytique de l'Union Internationale
de Chimie pure et appliquée

Appointed to publish the official communications
issued by the Section of Analytical Chemistry of the International Union
of Pure and Applied Chemistry

Editor

Paul-E. Wenger (*Geneva*)

Assistant Editors

F. Burriel-Marti, *Madrid*
G. Charlot, *Paris*
S. Claesson, *Upsala*
C. Duval, *Paris*
F. Feigl, *Rio de Janeiro*
L. V. Flamache, *Bruxelles*
R. Flatt, *Lausanne*
J. Gillis, *Gand*
T. P. Hilditch, *Liverpool*
M. Jean, *Paris*
E. Leclerc, *Liège*
C. J. Van Nieuwenburg, *Delft*
A. Okáč, *Brno*
H. A. J. Pieters, *Geleen*
N. Strafford, *Manchester*
A. Tiselius, *Upsala*
F. Wokes, *London*
J. P. Yoe, *Charlottesville*

Vol. 4 1950

ELSEVIER PUBLISHING COMPANY, INC.

NEW YORK AMSTERDAM

Anal. Chim. Acta, Vol. 4, p. 1—652, 1950

Printed in the Netherlands

ZUR CHARAKTERISIERUNG MIKROANALYTISCHER REAKTIONEN

(VORLÄUFIGE MITTEILUNG)

von

HANNS MALISSA*

Medizinisch-chemisches Institut der Universität Uppsala (Schweden)

Um über den Wert mikroanalytischer Nachweisreaktionen einige Aussagen machen zu können wurden im Laufe der Zeit verschiedene Begriffe geschaffen, die heute bereits weitverbreitet sind.

Die wichtigsten hiervon sind:

1. die Erfassungsgrenze,
2. die Grenzkonzentration, bzw. die Verdünnungsgrenze,
3. das Grenzverhältnis,
4. die Empfindlichkeit.

Unter *Erfassungsgrenze* versteht man nach F. FEIGL[1] die kleinste Menge Substanz, ausgedrückt in Gamma, welche durch irgendeine Reaktion oder Methode, gleichgültig in welchem Volumen, eindeutig auffindbar ist.

Besser wird die Charakterisierung empfindlicher Reaktionen erst dann, wenn auch der jeweils herrschende Verdünnungsgrad mitangegeben wird, da es ja *nicht* gleichgültig ist, ob man ein Gamma eines Stoffes in 10^{-6} Liter oder in 1 Liter einer Flüssigkeit nachzuweisen in der Lage ist. Für den Verdünnungsgrad hat F. L. HAHN[2] die Bezeichnung *Grenzkonzentration* und K. HELLER[3] *Verdünnungsgrenze* vorgeschlagen und man versteht darunter entweder die tatsächliche Konzentration (also Gamma pro Milliliter) *oder* das Verhältnis der Gewichtseinheit des erfassten Stoffes zur Menge des Lösungsmittels, (wobei aber die Unterschiede zwischen g und cm^3 einerseits und cm^3 und ml andererseits nicht berücksichtigt sind) und wird wie folgt ausgedrückt:

$$\text{Grenzkonzentration} = 1 : \frac{\text{Flüssigkeitsvolumen} \cdot 10^6}{\text{Erfassungsgrenze}} \qquad (1)$$

---

* Adresse: Inst. für Mikrochemie der Technischen Hochschule, Graz Schlögelgasse 9 (Österreich).

Literatur S. 5.

Aber auch die Angaben der Grenzkonzentrationen genügen noch nicht, da sie die *Störungen*, also die Einschränkungen der Empfindlichkeit und Spezifität eines Nachweises nicht berücksichtigen. (Im Sinne der Internationalen Chemischen Union versteht man unter einer "spezifischen" Reaktion solche Nachweismethoden, die nur auf *einen* Stoff ansprechen).

N. A. Schoorl[4] hat nun das Mengenverhältnis zwischen eben noch Nachweisbarem und Begleitstoff als das *Grenzverhältnis* bezeichnet.

Aus dieser kleinen Übersicht geht hervor, dass man durch die Schaffung von, einerseits in der Schreibweise so verschiedenen, in der Meinung aber fast identischen Begriffe — wie der Verfasser öfters beim Unterricht bemerken konnte — statt die Charakterisierung mikroanalytischer Nachweisreaktionen zu vereinfachen, sie eher etwas verschleiert hat.

P. E. Wenger und R. Duckert[5] haben nun eine Vereinfachung insoferne gefunden, dass sie die Empfindlichkeit ganz allgemein durch die Erfassungsgrenze bei der Verdünnungsgrenze angeben, wobei sie sich folgender Formulierung bedienen.

$$\text{Empfindlichkeit} = X[S]^{Y} \qquad (2)$$

wobei X die kleinste erfassbare Menge eines Stoffes, also die Erfassungsgrenze ist, Y das Volumen des Lösungsmittels in Millilitern darstellt und [S] die Arbeitstechnik (z.B. Tüpfelreaktion) ausdrückt.

Um nun vergleichbare Werte zu erhalten hat man sich entschlossen für die einzelnen Ausführungsarten mikrochemischer Reaktionen Standardvolumina anzugeben, die in Tabelle I zusammengefasst sind.

TABELLE I

Reaktionsart = [S]	Volumen in ml = Y
Unter dem Mikroskop	0.01
Auf der Tüpfelplatte	0.03
Auf Tüpfelpapier	0.03
In der Mikroeprouvette	1.00
In der Makroeprouvette	5.00
Im Emich'schen Spitzröhrchen	0.10

Eine Tüpfelreaktion habe z.B. die Erfassungsgrenze von 2 γ, d.h., da es sich um eine Tüpfelreaktion handelt ist das Volumen der Lösung, nach Tabelle I, 0.03 ml und die Empfindlichkeit wäre nach (2) $2[S]^{0.03}$, die Grenzkonzentration nach (1)

$$1 : \frac{0.03 \cdot 10^{6}}{2} = 1 : 15000$$

Literatur S. 5.

WENGER UND DUCKERT geben nun die Empfindlichkeit mit Hilfe der bei der Auflösung nach (1) erhaltenen negativen Exponenten an. Und zwar in folgender Weise:

$$1:15000 = 1:1.5 \cdot 10^4$$

$$1:1.5 \cdot 10^4 = \frac{1}{1.5} \cdot 10^{-4}$$

$$\frac{1}{1.5} \cdot 10^{-4} = 6.67 \cdot 10^{-5}$$

$$6.67 \cdot 10^{-5} = 10^{-4,17} = \mathrm{D} = \text{Empfindlichkeit}$$

Wenn man nun zwei Reaktionen auf Eisen betrachtet, so kann man sehen, dass die "Berlinerblaureaktion" mit dem Zahlenwert $D = 10^{-4,48}$ weniger empfindlich ist als die Reaktion mit α,α'-Dipyridyl mit $D = 10^{-6,18}$. Also wird eine Nachweisreaktion umso besser, je grösser der Zahlenwert des negativen Exponenten ist.

Abgesehen davon, dass nach des Verfassers Meinung die Empfindlichkeit einer analytischen Reaktion (meist) eine gute Eigenschaft ist und schon deswegen einer *positiven* Zahl bedarf, so vermittelt das Ansteigen solcher Zahlen unter gleichzeitiger Vernachlässigung der Basis 10 ein weitaus einprägsameres Bild über den Wert einer derartigen Reaktion. Es würde dann eben heissen $D = 4.48$ bzw. $D = 6.18$ u.s.w.

Wenn $D = 10^{-6,18}$ ist, so ist Logarithmus $\frac{1}{D} = 6.18$.

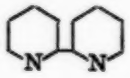
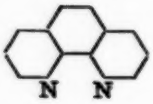
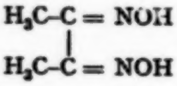
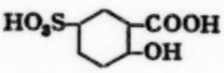
Aber man benötigt gar keine mathematische Begründung dafür, man müsste nur, wie man es bei der Angabe des p_H-Wertes schon seit langer Zeit macht, zu einer Konvention greifen.

In der Tabelle II sind eine Anzahl Nachweisreaktionen zusammengefasst und es ist daraus weiters ersichtlich, dass auch ein Unterschied gemacht wurde zwischen der Empfindlichkeit eines Nachweises für ein Element, welches sich allein in der Lösung befindet und der Empfindlichkeit wenn Lösungsgenossen vorhanden sind. Erstere wird mit D_a = absolute Empfindlichkeit und letztere mit D_p = praktische Empfindlichkeit, bezeichnet. Klar ersichtlich ist nun aus dieser Tabelle, dass mit dem Ansteigen der D_a- und D_p-Werte die einzelnen Reaktionen brauchbarer werden, während sich eine totale Störung (z.B. Nickel und Kobalt beim Nachweis des Fe(II)-ions mit Dimethylglyoxim) durch die Zahl 0 ausdrücken lässt. Besonderer Bedeutung kommen ja meist den D_p-Werten zu, weil man in der Praxis selten mit Lösungen zu tun hat, die nur ein Element enthalten. [T] zeigt die Arbeitstechnik, hier also eine Tüpfelreaktion an.

Der Grundgedanke dieser Arbeit wurde schon am 10. Februar 1949, in einem Brief an Prof. P. E. WENGER, sowie bei verschiedenen Vorträgen vom Verfasser, ausgesprochen.

Literatur S. 5.

TABELLE II

Ion	Nr.	Reagenz bzw. Reaktionsform	D_a	Störungen	D_p
Fe$^{\cdot\cdot}$	1	α-α'Dipyridyl  [T]	6.18	100:1 Cu, Co	4.48
				300:1 Rh, Nb, Ti, TeO_3^{-2}	5.00
				5000:1 Ag, Hg, Pb, Bi, Cd, As, Sb, Sn, Au, Ru, Pd, Os, Ir, Pt, Se, Mo, W, V, Al, Cr, U, Ce, Seltenen, Y, Zr, Th, Be, Tl, Sc, Ga, In, Zn, Mn, Ni, Erdalkalien, Alkalien	6.18
				F^-, PO_4^{-3}, aliphat. Hydroxysäuren	6.18
	2	o-Phenantrolin  [T]	6.48	50:1 Cu	4.18
				500:1 Sb, Co	5.18
				5000:1 Ag, Hg, Pb, Bi, Cd, As, Sn, Sb$^{\cdot\cdot\cdot}$, Au, Ru, Rh, Pd, Os, Pt, Se, Te, Mo, W, V, Nb, Al, Cr, U, Ce, Seltenen, Y, Ti, Zr, Th, Be, Tl, Sc, Ga, In, Zn, Mn, Ni, Erd- u. Alkalien	6.48
				F^-, PO_4^{-3}, aliphat. Hydroxysäuren	6.48
	3	Dimethylglyoxim  $H_3C{-}C{=}NOH$ | $H_3C{-}C{=}NOH$ [T]	5.70	Ni, Co	0.00
				15:1 Rh, Ir, Pt, W	3.70
				1000:1 Au, Mn, Th	4.70
				1500:1 Ag, Hg, Cu, Pb, Bi, Cd, As, Sb, Sn, Pd, Se, Mo, Nb, Ta, Al, U, Ce, Seltenen, Y, Ti, Zr, Be, Tl, Zn, Erd- und Alkalien	5.70
				F^-, PO_4^{-3}, aliphat. Hydroxysäuren	5.70
Fe$^{\cdot\cdot\cdot}$	1	(5) Sulfosalicylsäure  [T]	5.48	F^-, PO_4^{-3}, aliphat. Hydroxysäuren	0.00
				30:1 Ti	4.00
				100:1 Bi, Sb, Rh, Pd, Ir, Mo, Nb, Cr, Ce, Th, Co	4.48
				1000:1 Ag, Hg, Cu, Pb, Cd, As, Sn, Au, Pt, Se, W, V, Al, U, Y, Seltenen, Zr, Be, Tl, Zn, Mn, Ni, Erd- und Alkalien	5.48

ZUSAMMENFASSUNG

Durch Anwendung einer ähnlichen Konvention wie bei der Angabe des p_H-Wertes schon seit langem üblich, wird ein Weg gezeigt, der es ermöglicht, in einer positiven Zahl den Wert einer Reaktion zu charakterisieren.

Literatur S. 5.

In einer kleinen Tabelle wird die Auswirkung dieser neuen Schreibweise dargestellt, wobei bezüglich der Beschreibung der Durchführungsart von Reaktionen wieder auf die bereits von F. Feigl vorgeschlagenen eckigen Klammern hingewiesen wird.

SUMMARY

The value of a reaction can be indicated by a positive number when a convention similar to the one used for expressing p_H-values is employed.

Some examples of this new notation are given. The technique used in the reactions is described according to F. Feigl.

RÉSUMÉ

En se basant sur l'ancienne convention, utilisée depuis longtemps pour le p_H, il a semblé avantageux à l'auteur de remplacer, les valeurs données dans le deuxième rapport des "Réactions et Réactifs analytiques nouveaux", par une valeur positive.

L'auteur donne quelques exemples de la nouvelle notation qu'il propose, en indiquant la technique selon Feigl.

LITERATUR

[1] F. Feigl, *Mikrochemie*, 1 (1923) 4.
[2] F. L. Hahn, *Mikrochemie*, 8 (1930) 75.
[3] K. Heller, *Mikrochemie*, 8 (1930) 141.
[4] N. A. Schoorl, *Z. anal. Chem.*, 46 (1907) 658.
[5] P. E. Wenger und R. Duckert, *Réactifs pour l'Analyse Qualitative Minérale, Deuxième Rapport* (Wepf und Cie, Basel, 1945).

Eingegangen am 18. Juni 1949

THE INFLUENCE OF ANIONS ON THE MORIN TEST FOR ALUMINIUM, GALLIUM, BERYLLIUM AND ZINC, AND THE IDENTIFICATION OF CERTAIN ANIONS

by

EDMUND BISHOP

King's College, University of Durham, Newcastle-on-Tyne (England)

The use of tetrahydroxyflavanol, morin, for the identification of aluminium by the formation of a green fluorescent inner complex salt is well known[1, 2], and has been applied to the detection of gallium, scandium, beryllium and zinc[3]. FEIGL has recorded a more sensitive modification of the test on paper[4].

In searching for a test for aluminium in the presence of vanadium, it was observed that the morin reaction failed, even at relatively high aluminium concentrations. This was attributed to complex formation analogous to the action of phosphate ion, which was confirmed by suppression of the fluorescence in the presence of phosphate. It was thought that this might provide a means of identifying or detecting such anions, and an investigation was conducted to ascertain a), which anions interfered with the morin reactions and would have to be removed before testing for the cations, and b), which anions were suitable for detection by virtue of their interference.

In daylight, the aluminium test on paper has about the same sensitivity (0.3 γ) as that on a spot plate: under ultra-violet, it is greater, but not as high as that quoted by FEIGL (0.005 γ). This is probably due to a difference in intensity of the ultra-violet source used.

Preparation of reagent solution

The saturated methanolic solution of the reagent generally recommended requires some time in preparation and is not convenient for infrequent use. A recently prepared solution is usually stipulated, and, when made by simply boiling methanol with morin, appears light fugitive on paper, and several applications are necessary for satisfactory tests. For good results, the solution must be prepared by refluxing morin with methanol for some time, decanting off and concentrating to quarter bulk, particularly when high sensitivity is required. Being a tetrahydroxy compound, it should be soluble and reasonably stable in cold dilute alkali. The solid is very readily soluble in cold 1 N sodium hydroxide, and a solution so prepared and diluted with water is stable and active for several weeks, as is the concentrated methanolic solution.

A 0.2% solution prepared by dissolving 0.2 g morin in 1 ml cold 1 N sodium hydroxide and diluting to 100 ml with water was compared with weak and concentrated methanolic solutions and found as satisfactory for use in daylight and about as sensitive. Being so readily prepared, it is recommended for casual work where high sensitivity is not essential. In ultra-violet light, the concentrated methanolic solution shows a sensitivity about 100 times as great and is preferred for the most delicate work.

Influence of anions

Method

Aluminium: Whatman 30 filter paper was streaked with four lines of reagent solution, and treated as follows:

a. (first line) one drop of aluminium solution (3 γ Al^{+3} as potash alum), giving an aluminium comparison blank;

b. (second line) one drop of the anion solution, giving an anion blank;

c. (third line) one drop of the anion solution, followed by one drop of aluminium solution, giving the effect of complexing the aluminium before reaction with morin (ion + Al, in Table I);

d. (fourth line) one drop of aluminium solution, followed by one drop of anion solution, giving the effect of the anion on the morin compound after its formation (Al + ion, in Table I).

The streaks were then treated with 1–2 drops of 2 N hydrochloric acid to remove excess of reagent, and the paper examined in daylight for greenish fluorescent spots. If the anion appeared to mask the spot, by colour or otherwise, the test was repeated under filtered ultra-violet light from a quartz mercury lamp.

Gallium: As for aluminium. Solution prepared from pure Ga_2O_3 dissolved in pure concentrated hydrochloric acid and neutralized with sodium hydroxide. The complex is less stable to acid than the aluminium complex and the spot fades slowly after addition of acid.

Beryllium: As for aluminium. Solution prepared from purified $BeSO_4.4H_2O$. No hydrochloric acid was used, as acid destroys the beryllium complex.

Zinc: As for beryllium. Solution prepared from pure zinc dissolved in hydrochloric acid and neutralized.

Scandium could not be investigated, as no scandium compounds were available.

Anion solutions: were prepared from AnalaR or carefully purified sodium or potassium salts, in such concentration that one drop contained sufficient anion completely to react with one drop of aluminium solution; *e.g.*, 3 γ $Al^{+3} \equiv$ 12.6 γ F^-, assuming formation of $[AlF_6]^{-3}$, so the fluoride solution contained 13 γ F^- per drop.

In no case did the anion give any reaction with morin, though in one or two cases the reagent was destroyed by oxidation.

The results of this investigation are set forth in Table I.

TABLE I

Anion	Aluminium		Gallium		Beryllium		Zinc	
	Ion + Al	Al + Ion	Ion + Ga	Ga + Ion	Ion + Be	Be + Ion	Ion + Zn	Zn + Ion
$C_2H_3O_2^-$	+	+	+	+	+	+	+	+
AsO_4^{-3}	+	+	+	+	+	+	+	+
AsO_3^{-3}	—	w	+	+	+	+	+	+
$Sb_2O_7^{-4}$	w	+	w	+	+	+	+	+
HSO_4^-	+	+	+	+	+	+	+	+
HSO_3^-	+	+	+	+	+	+	+	+

TABLE I (continued)

Anion	Aluminium		Gallium		Beryllium		Zinc	
	Ion + Al	Al + Ion	Ion + Ga	Ga + Ion	Ion + Be	Be + Ion	Ion + Zn	Zn + Ion
$B_4O_7^{-2}$	+	+	+	+	+	+	+	+
BF_4^-	f	+	f	+	+	+	+	+
$BO_3.12WO_3^{-3}$	w	+	+	+	+	+	+	+
BrO_3^-	b	b	b	b	+	+	+	+
Br^-	+	+	+	+	+	+	+	+
ClO_3^-	+	+	+	+	+	+	+	+
Cl^-	+	+	+	+	+	+	+	+
CrO_4^{-2} (a)	+ c	sw, c	+ c	+ c	—	—	—	—
$C_6H_5O_7^{-3}$	—	+	sw	sw	—	+	+	+
$[Co(CN)_6]^{-3}$	+	+	+	+	+	+	+	+
$[Co(SCN)_4]^{-2}$	w	w	+	+	+	+	+	+
CNO^-	w, d	w, d	+ d	+ d	+	+	+	+
$S_2O_6^{-2}$	+	+	+	+	+	+	+	+
$[Fe(CN)_6]^{-3}$ (a)	—	w	—	w	—	—	—	—
$[Fe(CN)_6]^{-4}$	+	+	—	w	w	+	—	+
F^-	—	—	—	f	w	+	+	+
$S_2O_4^{-2}$	+	+	+	+	+	+	+	+
$H_2PO_2^-$	fr	fs	f	f	w	+	+	+
IO_3^-	+	+	+	+	+	+	+	+
I^-	+	+	+	+	+	+	+	+
MoO_4^{-2} (a)	—	+	vw	+	+	+	+	+
NO_3^-	+	+	+	+	+	+	+	+
NO_2^-	+	+	+	+	+	+	+	+
$C_2O_4^{-2}$	—	+	—	—	+	+	+	+
MnO_4^-	b	+	b	+	+	+	+	+
$S_2O_8^{-2}$	+	+	+	+	+	+	+	+
PO_4^{-3}	—	+	+	+	—	+	+	+
HPO_3^{-2}	fr	fr	f	f	w	+	+	+
$PO_4.12MoO_3^{-3}$ (a)	w	w	sw	sw	+	+	+	+
$PO_4.12WO_3^{-3}$ (a)	+	+	w	—	+	+	+	+
SeO_4^{-2}	+	+	+	+	+	+	+	+
SeO_3^{-2}	sw	sw	sw	sw	+	+	+	+
SiF_6^{-2}	—	—	+	+	—	f	+	+
$SiO_4.12WO_3^{-4}$	+	+	+	+	+	+	+	+
SO_4^{-2}	+	+	+	+	+	+	+	+
SO_3^{-2}	+	+	+	+	+	+	+	+
$C_4H_4O_6^{-2}$	—	w	+	+	w	+	+	+
TeO_4^{-2}	—	—	w	—	+	+	+	+
TeO_3^{-2}	w	—	—	+	+	+	+	+
$S_4O_6^{-2}$	+	+	+	+	+	+	+	+
SCN^-	+	+	+	+	+	+	+	+
$S_2O_3^{-2}$	+	+	+	+	+	+	+	+
WO_4^{-2} (a)	w	w	w	w	+	+	+	+
VO_3^-	—	+	fr	+	+	+	+	+

+ = test as strong as blank
— = fluorescence completely quenched
w = weak
f = fades
sw = slightly weaker than blank
vw = very weak

fr = fades rapidly
fs = fades slowly
(a) = under U-V, anion masks spot in daylight
b = reagent destroyed by oxidation
c = colour appears only after acidification
d = blisters paper on acidifying

Interference by anions

It is evident that the following anions will interfere with, or reduce the sensitivity of, the morin tests for the metals:

Aluminium: arsenite, bromate, citrate, ferricyanide, fluoride, molybdate, oxalate, permangante, phosphate, silicofluoride, tartrate, tellurate and vanadate; sensitivity is reduced by: pyroantimonate, borofluoride, borotungstate, cobaltothiocyanate, cyanate, hypophosphite, phosphite, phosphomolybdate, selenite, tellurite and tungstate;

Gallium: bromate, ferricyanide, ferrocyanide, fluoride, oxalate, permanganate and tellurite;

sensitivity is reduced by: pyroantimonate, borofluoride, citrate, cyanate, hypophosphite, molybdate, phosphite, phosphomolybdate, phosphotungstate, selenite, tellurate, tungstate and vanadate;

Beryllium: chromate, citrate, ferricyanide, phosphate and silicofluoride;

sensitivity is reduced by: ferrocyanide, fluoride, hypophosphite, phosphite and tartrate;

Zinc: chromate, ferricyanide and ferrocyanide.

This list becomes less intimidating on realizing that the majority of the anions will have been removed in the normal process of analysis before applying the test.

Application to detection of anions

Examination of the results shows that by a modification of the normal procedure, the test may serve to indicate the presence of a number of these anions. By

TABLE II

Metal Anion added	Aluminium		Gallium		Beryllium		Zinc	
	before	after	before	after	before	after	before	after
AsO_3^{-3}	+	w	—	—	—	—	—	—
CrO_4^{-2}	—	—	—	—	+	+	+	+
$C_6H_5O_7^{-3}$	+	—	sw	sw	+	—	—	—
$[Fe(CN)_6]^{-3}$	+	w	+	w	+	+	+	+
$[Fe(CN)_6]^{-4}$	—	—	+	w	—	—	+	—
F^-	+	+	+	f	w	—	—	—
MoO_4^{-2}	+	—	w	—	—	—	—	—
$C_2O_4^{-2}$	+	—	+	+	—	—	—	—
PO_4^{-3}	+	—	—	—	+	—	—	—
SiF_6^{-2}	+	+	—	—	+	f	—	—
$C_4H_4O_6^{-2}$	+	w	—	—	w	—	—	—
TeO_4^{-2}	+	+	w	+	—	—	—	—
TeO_3^{-2}	+	+	+	—	—	—	—	—
VO_3^-	+	—	f	—	—	—	—	—

+ = total quenching

— = no quenching, no difference from blank

w = fluorescence much weakened

sw = fluorescence slightly weakened

f = fluorescence fades

References p. 11.

combining tests using the four metals and observing the effect of adding the test solution before and after the metal ion, the selectivity of the test is greatly improved, as shown in Table II.

Method: Streak four lines of reagent solution on filter paper. Near one end of each line, place a drop of the neutral or faintly acid anion test solution. On top of these spots, place one spot of a neutral or slightly acid aluminium, gallium, beryllium and zinc solution respectively. In the middle of each line place a second drop of the appropriate metal ion solution to serve as a blank. At the other end of the line, place a third spot of the metal ion solution and on top of each a spot of the anion test solution. Develop the aluminium and gallium lines with 2 drops of 2 N hydrochloric acid and examine the lines in daylight, or under a quartz ultra-violet lamp, for total quenching, fading, or marked weakening of the green fluorescence. After reference to the table, final comparison with a known solution of the anion suspected will confirm the deduction.

Sensitivity of tests

The sensitivity and limiting dilution of certain of the tests were determined in the usual way. Since these depend on the sensitivity of the aluminium — morin reaction, this was first checked, and found to be 0.05 γ Al at 1:1000000 with the ultra-violet source used; FEIGL (*loc. cit.*) gives 0.005 γ.

Anion	Sensitivity, γ	Dilution limit
Citrate	0.35	140000
Fluoride	0.08	700000
Oxalate	0.1	500000
Phosphate	0.08	600000
Tartrate	0.35	120000
Vanadate	0.25	200000

The test may be made roughly quantitative by determining the highest concentration of aluminium which is totally quenched by the test solution.

SUMMARY

The influence of various anions on the morin test for aluminium, gallium, beryllium and zinc has been investigated; interfering radicles, which must be removed before performing the tests, are enumerated; and sensitive tests have been developed for the identification of certain anions capable of removing such cations from solution by precipitation or complex formation. By a combination of four tests, the selectivity of the identification can be increased. Sensitivities are recorded for the detection of citrate, fluoride, oxalate, phosphate, tartrate and vanadate. A 0.2% solution of morin in 0.01 N sodium hydroxide is suggested as a convenient substitute for the usual methanolic solution when the reagent is not in frequent use.

References p. 11.

RÉSUMÉ

Nous avons examiné l'influence des anions sur l'essai au morin pour la détection de l'aluminium, du gallium, du béryllium et du zinc. Nous avons énuméré les ions gênants qu'on doit éliminer avant d'exécuter l'essai; des réactions ont été mises au point pour l'identification de certains anions capables de former, avec les cations étudiés, des composés insolubles ou des complexes. En combinant quatre tests on peut augmenter la sélectivité de cette identification. Nous avons déterminé la sensibilité pour la détection du citrate, du fluorure, de l'oxalate, du phosphate, du tartrate et du vanadate. Nous proposons l'emploi d'une solution de morin à 0.2% dans de l'hydroxyde de sodium à 0.01 N au lieu de la solution habituelle dans l'alcool méthylique.

ZUSAMMENFASSUNG

Der Einfluss verschiedener Anionen auf die Reaktionen von Aluminium, Gallium, Beryllium und Zink mit Morin wurde untersucht und die störenden Anionen, die vor Ausführung der Reaktion entfernt werden müssen, wurden bestimmt. Empfindliche Proben auf Anionen, welche Niederschläge oder Innerkomplexverbindungen mit diesen Kationen geben, sind entwickelt worden. Bei Ausführung von vier gleichlaufenden Proben werden diese Identifikationsreaktionen selektiver. Die Empfindlichkeit für den Nachweis von Citrat, Fluorid, Oxalat, Phosphat, Tartrat und Vanadat wurde angegeben. Für gelegentlichen Gebrauch wird die Anwendung einer 0.2%igen Lösung von Morin in 0.01 N Natronlauge an Stelle der gewöhnlichen methanolischen Lösung vorgeschlagen.

REFERENCES

[1] E. Eegriwe, *Z. anal. Chem.*, 76 (1929) 440.
[2] E. Schantl, *Mikrochemie*, 2 (1924) 174.
[3] G. Beck, *Mikrochim. Acta*, 2 (1937) 9, 287.
[4] F. Feigl and H. E. Ballaban, Feigl, *Qualitative Analysis by Spot Tests*, 3rd English Edn., Amsterdam, 1947, p. 143.

Received July 19th, 1949

ÉTUDE DE LA PRÉCIPITATION SIMULTANÉE DU CHROMATE D'ARGENT ET DU CARBONATE DE CALCIUM. APPLICATION A LA RECHERCHE DU CALCIUM

par

HENRI TRICHÉ

Faculté des Sciences, Toulouse (France)

INTRODUCTION

Certains minéraux sont caractérisés par la coloration qu'ils prennent lorsqu'ils sont mis en contact avec un réactif; c'est ainsi que l'on colore la calcite en rouge en lui faisant subir l'action d'une solution de nitrate d'argent, puis celle d'une solution de chromate de potassium. **Canals**[1] explique l'adhérence du chromate d'argent sur la calcite par le phénomène d'épitaxie, il indique les distances réticulaires communes à la calcite, au carbonate d'argent et au chromate d'argent. D'autre part d'après **Faivre et Melle Siramy**[2], la double décomposition du carbonate de sodium et du chlorure de calcium, donne de la calcite seule, au-dessous de 35°. Il m'a paru intéressant de rechercher si la précipitation simultanée de 2 corps peut s'accompagner d'une orientation mutuelle des deux sortes de cristaux formés et dans l'affirmative d'en faire l'application à l'analyse chimique. Si l'on précipite simultanément dans la même solution du carbonate de calcium et du chromate d'argent, il doit se produire une cristallisation orientée du carbonate sur le chromate et du chromate sur le carbonate. Un cristal de chromate d'argent pourra donc se trouver "occlus" entre deux cristaux de carbonate de calcium et être partiellement masqué mécaniquement à un réactif pouvant le dissoudre.

MODE OPÉRATOIRE

A une solution de nitrates de calcium et d'argent on ajoute une solution renfermant du chromate et du carbonate de potassium. Le double précipité est rouge, une addition d'ammoniaque ne fait pas, en général, disparaître totalement et instantanément la teinte, ce qui confirme l'hypothèse précédente. Le phénomène ne se produit pas si l'on remplace Ca^{+2} par Ba^{+2}, Sr^{+2} ou Mg^{+2}. La persistance de la teinte est donc spécifique de Ca^{+2} lorsqu'on le recherche en présence de Ba^{+2}, Sr^{+2} et Mg^{+2}.

Bibliographie p. 20.

La sensibilité de l'analyse dépend de l'intensité de la teinte après addition d'ammoniaque et du temps de disparition de cette teinte. Elle sera faible si l'intensité de la teinte est forte et le temps de disparition court ou si l'intensité est très faible et le temps de disparition long. Le premier cas correspond à beaucoup de chromate mal protégé et le second à très peu de chromate bien protégé.

L'étude complète nécessiterait un grand nombre d'expériences. Nous nous sommes limité, en général, à un rapport arbitraire constant (Ca)/(Ag) = 0.61. Toutes les concentrations sont exprimées en ion-g par litre.

Réactifs	1	2	3	4	5	6
(CO_3^{-2})	0.145	0.29	0.58	1.16	1.54	2.32
(CrO_4^{-2})	1.96	1.85	1.65	1.24	0.82	0.41

Les solutions titrées furent préparées à partir des sels purs; les solutions de Ca^{+2} et de Mg^{+2} ont été dosées gravimétriquement.

RECHERCHE DU CALCIUM SEUL

A un certain volume de solution, on ajoute un volume déterminé de réactif, on agite, puis on ajoute un excès d'ammoniaque concentrée, on agite. On note alors l'intensité de la teinte et on mesure le temps de disparition.

(Ca) = 0.278 solution 1 ml, réactif 1 ml

réactif	3	4	5	6
coloration			la plus intense	
persistance	0	1′	6′	7′ à 11′

(Ca) = 0.167 même mode opératoire

réactif	3	4	5	6
coloration		la plus intense	intense	la moins intense
persistance	4′	6′	9′	9′

(Ca) = 0.093 même mode opératoire

réactif	3	4	5	6
coloration	la moins intense	la plus intense	intense	intense
persistance	9′	10′	6′	5′

Bibliographie p. 20.

(Ca) = 0.049 même mode opératoire

réactif	3	4	5	6
coloration	la plus intense	assez intense	nette	peu intense
persistance	5′	6′	6′	6′

(Ca) = 0.025 même mode opératoire

réactif	3	4	5	6
coloration		la plus intense		
persistance	2′	5′	5′	2′

(Ca) = 0.013

réactif	2	3	4	5	6
coloration					faible, inutilisable
persistance	0	2′	2′	2′	7′

(Ca) = 0.010 solution 1 ml réactif 0.5 ml

réactif	2	3	4	5	6
coloration	moyenne	moyenne	assez intense	très faible	0
persistance	4′	4′	7′		

(Ca) = 0.0067 solution 1 ml

réactif	1	2	3	4	5	6
vol. réactif ml	0.1	0.3	0.3	0.3; 0.1	0.3; 0.1	0.3; 0.1
coloration			f. ut.	assez forte	ut.	très forte
persistance	0	0	2′	6′ 3′½	6′ 2′	0′

Une quantité trop importante de réactif diminue considérablement la sensibilité de la réaction, soit qu'il ne se produise aucune coloration, soit que celle-ci disparaisse instantanément après l'addition d'ammoniaque.

(Ca) = 0.0033 solution 1 ml ; réactifs 1, 2, 3, 4, 5, 6: 0.1 et 0.3 ml dans tous les cas: persistance nulle

RECHERCHE DU CALCIUM EN PRÉSENCE DU BARYUM

(Ca) = $1.29 \cdot 10^{-2}$
(Ba) = $1.73 \cdot 10^{-2}$ solution 1.1 ml; réactif 1 ml

réactif	2	3	4	5	6
coloration		t.f.		0	0
persistance	0		0		

(Ca) = $1.11 \cdot 10^{-2}$
(Ba) = $3.19 \cdot 10^{-2}$ solution 1 ml; réactifs 2, 3, 4, 5, 6 1 ml résultats négatifs.

Bibliographie p. 20.

$(Ca) = 6.0 \cdot 10^{-3}$
$(Ba) = 8.7 \cdot 10^{-2}$
$(Ag) = 0.25$ solution 1 ml; réactifs 2, 3, 4, 5 1 ml résultats négatifs.

$(Ca) = 6.6 \cdot 10^{-3}$
$(Ba) = 9.5 \cdot 10^{-2}$ solution 1 ml; réactifs 2, 3, 4, 5, 6 1 ml résultats négatifs.

Une proportion importante de baryum diminue la sensibilité de la réaction. Dans une deuxième série d'expériences on a recherché l'influence de quantités beaucoup plus faibles de baryum.

réactif 1 0.3 ml

vol. sol. ml	1.1	1.2	1.4	1.6	1.8	2
$(Ca) \cdot 10^3$	6.1	5.6	4.8	4.2	3.7	3.6
$(Ba) \cdot 10^4$	1.7	3.2	5.4	7.1	8.5	9.5
coloration	disparaît instantanément					

réactif 1 0.3 ml

vol. sol. ml	1	1.1	1.2	1.4	1.6	1.8
$(Ca) \cdot 10^2$	1.3	1.2	1.1	0.95	0.83	0.74
$(Ba) \cdot 10^4$	0	1.7	3.2	5.4	7.1	8.5
coloration	disparaît instantanément					

réactif 2 0.3 ml

vol. sol. ml	1	1.1	1.2	1.4	1.6
$(Ca) \cdot 10^2$	1.3	1.2	1.1	0.95	0.83
$(Ba) \cdot 10^4$	0	1.7	3.2	5.4	7.15
coloration	faible	faible	disparaît instantanément		
persistance	4'	3'			

réactif 2 0.1 ml

vol. sol. ml	1	1.1	1.2	1.4	1.6
$(Ca) \cdot 10^2$	1.3	1.2	1.1	0.95	0.83
$(Ba) \cdot 10^4$	0	1.7	3.2	5.4	7.15
coloration	as. int.	as. int.	disparaît instantanément		
persistance	4'30"	4'	3'30"		

Ces expériences montrent l'influence de la composition et du volume du réactif ajouté.

Bibliographie p. 20.

RECHERCHE DU CALCIUM EN PRÉSENCE DE STRONTIUM

(Ca) = $1.3 \cdot 10^{-2}$
(Sr) = $8.6 \cdot 10^{-2}$ solution 1.1 ml; réactif 1 ml

réactif	2	3	4	5	6
coloration					
persistance	0	0	qq″	0	0

(Ca) = $1.1 \cdot 10^{-2}$
(Sr) = $7.9 \cdot 10^{-2}$
(Ag) = 0.23 solution 1.2 ml; réactif 1 ml

réactifs 2, 3, 4, 5, 6; la coloration disparaît instantanément.

Mêmes expériences que précédemment avec des quantités décroissantes d'argent: décoloration instantanée.

(Ca) = $1.3 \cdot 10^{-2}$ solution 1.1 ml; réactif 1 ml (sauf n°. 6: 0.5 ml)
(Sr) = $8.5 \cdot 10^{-3}$

réactif	2	3	4	5	6
coloration	intense	moins int.	faible		
persistance	15′	3′		0	5′

mêmes expériences réactifs 2 et 3 0.3 ml
4, 5, 6 0.1 ml

réactif	2	3	4	5	6
coloration	tr. int.	tr. int.	int.	int.	moins int.
persistance	17′	5′	10′	10′	7′

(Ca) = $1.1 \cdot 10^{-2}$ solution 1.2 ml; réactif 2 0.3 ml
(Sr) = $1,6 \cdot 10^{-2}$ 3 0.2 ml
4, 5, 6 0.1 ml

réactif	2	3	4	5	6
coloration	int.	int.	moins int.		
persistance	8′	4′	3′	2′	1′30″

(Ca) = $9.5 \cdot 10^{-3}$
Sr) = $2.7 \cdot 10^{-2}$ solution 1.4 ml; réactif 2 0.3 ml
3 0.2 ml
4, 5, 6 0.1 ml

réactif	2	3	4	5	6
coloration	int	moins int.			
persistance	2′	20″	10″–20″	10″–20″	4″

Bibliographie p. 20.

(Ca) = $8.3 \cdot 10^{-3}$
(Sr) = $3.5 \cdot 10^{-2}$ solution 1.6 ml; réactif 2 0.3 ml
3 0.2 ml
4, 5, 6 0.1 ml

réactif	2	3	4	5	6
coloration			appréciable		
persistance	30"	20"	10"	5"	

réactif 1 0.3 ml

vol. sol. ml	1	1.2	1.4	1.6	1.8	2
(Ca)·10^3	6.7	5.6	4.7	4.2	3.7	3.3
(Sr)·10^2	0	1.6	2.7	3.5	4.2	4.7
coloration		appréciable				
persistance	0	7'	30"	0	0	0

réactif 3 0.1 ml

vol. sol. ml	1.1	1.2	1.4	1.6	1.8	2
(Ca)·10^3	3.0	2.8	2.4	2.1	1.8	1.7
(Sr)·10^2	0.85	1.6	2.7	3.5	4.2	4.7
coloration		ass. int.	ass. int.	ass. int.	appréciable	
persistance	0	1'	15"	15"	15–20"	10"
			utilisable			

(Ca) = $1.67 \cdot 10^{-3}$
(Sr) = $4.7 \cdot 10^{-2}$ solution 2 ml; réactif 0.1 ml

réactif	1	2	3	4	5	6
coloration		moyenne				
persistance		10"	10"	5"	10"	0

RECHERCHE DU CALCIUM EN PRÉSENCE DE MAGNÉSIUM

(Ca) = $1.3 \cdot 10^{-2}$
(Mg) = $1.8 \cdot 10^{-2}$ solution 1 ml; réactif 0.3 ml

réactif	1	2	3	4	5	6
coloration			intense			faible
persistance	0	5'	9'	4'	4'	20"

(Ca) = $6.6 \cdot 10^{-3}$
(Mg) = $1.8 \cdot 10^{-2}$ solution 1.1 ml; réactif 0.3 ml

réactif	1	2	3	4	5	6
coloration			faible	ass. int.		
persistance	0	0	qq"	2'	3'	0

Bibliographie p. 20.

Cependant une proportion très forte de magnésium peut nuire à la recherche du calcium.

DISCUSSION

La recherche du calcium seul ne présente pas de difficulté si la solution est assez concentrée, un réactif quelconque peut déceler sa présence; pour des faibles concentrations il faut éviter de trop grandes quantités de réactifs. Pour le mode opératoire utilisé et pour un réactif déterminé la sensibilité tombe brusquement à zéro (passage de la concentration $6.7 \cdot 10^{-3}$ dont l'essai est positif à la concentration $3.3 \cdot 10^{-3}$ dont l'essai est négatif).

La présence de Ba^{+2} (concentration égale à celle du calcium) gêne considérablement la recherche; en proportion plus faible il ne gêne pas à condition de choisir le réactif et la quantité ajoutée de ce dernier.

La présence de Sr^{+2} gêne lorsqu'il est en forte proportion (égale ou supérieure à celle du calcium), si l'on ajoute un volume trop grand de réactif, il ne gêne pas si la quantité de réactif ajoutée n'est pas trop élevée. Pour les plus faibles concentrations en calcium, il augmente la sensibilité.

La présence du magnésium ne diminue pas la sensibilité de la recherche du calcium, à moins qu'il ne se trouve en très fortes proportions; les faibles teneurs en magnésium ne semblent pas augmenter la sensibilité comme le fait le strontium.

L'influence du baryum peut s'expliquer par la formation de cristaux mixtes de carbonate de baryum et de calcium dans la série de l'aragonite[3]. Celle du strontium s'explique de la même manière lorsqu'il se trouve en proportion assez grande, mais s'il est présent en petite quantité, il peut former des cristaux mixtes avec le calcium dans la série de la calcite[4]. Deux cas peuvent alors être distingués: si la concentration en strontium n'est pas assez faible, la maille des cristaux mixtes est trop différente de celle de la calcite pour que la cristallisation orientée du chromate d'argent puisse se produire, si la concentration en strontium est très faible, l'épitaxie pourra se produire, le strontium pourra remplacer le calcium en augmentant en quelque sorte la concentration de ce dernier.

La conclusion générale de ces premiers résultats est la suivante: "De très faibles concentrations de baryum, strontium et magnésium ne gênent pas la recherche du calcium". Elle conduit au mode opératoire suivant.

RECHERCHE DU CALCIUM EN PRÉSENCE DE BARYUM, DE STRONTIUM ET DE MAGNÉSIUM

On utilise une solution neutre de nitrates.

1. Action du chromate de potassium. On opère en milieu neutre pour précipiter le chromate de baryum et la plus grande partie du chromate de strontium. On évitera un grand excès de chromate. On filtre.

Bibliographie p. 20.

2. Action du carbonate d'ammonium en présence de chlorure d'ammonium.

On précipite les alcalino-terreux restant dans la liqueur précédente en particulier le calcium; le magnésium ne précipite pas dans ces conditions. On filtre; on lave le précipité sur le filtre pour éliminer les ions Cl^- (des traces ne gênent pas). Sur le filtre on ajoute une ou plusieurs gouttes d'acide nitrique dilué suivant l'importance du précipité, en quantité insuffisante pour dissoudre tout le précipité. La liqueur des nitrates est neutre et on évite l'opération supplémentaire de neutralisation. On ajoute à cette liqueur qui peut être réduite à une goutte, un peu de nitrate d'argent, puis le réactif. Dans cette liqueur le calcium est assez concentré et on obtient une belle teinte rouge persistante.

En résumé, on peut rechercher directement Ca^{+2} en présence de Ba^{+2}, Sr^{+2} et Mg^{+2}, mais si l'essai est négatif on fera les deux séparations indiquées; elles sont faciles à effectuer, car il n'est pas indispensable qu'elles soient parfaites. On pourra encore avoir intérêt à précipiter le calcium à l'état de carbonate, si la liqueur à analyser est trop diluée.

Le mode opératoire proposé diffère des réactions classiques. Pour ces dernières on peut étudier facilement l'influence d'un ion étranger sur la sensibilité. Pour le mode opératoire proposé cette étude serait très longue, puisqu'il faudrait faire varier non seulement la composition du réactif, mais également celle de l'ion Ag^+ ajouté à la solution renfermant le calcium. Même s'il était possible de trouver un mode opératoire convenable permettant de déceler Ca^{+2} en présence d'un grand excès d'un ion étranger, le grand nombre d'essais qu'on devrait effectuer serait plus fastidieux que les deux séparations indiquées (chromate, carbonate). D'autre part les séparations permettent de limiter le nombre de réactifs à utiliser et de conclure, si l'essai est négatif, à l'absence de Ca^{+2} (ou à sa présence à une concentration inférieure à une certaine valeur).

RÉACTION SUR PLAQUE À GODETS

La réaction peut s'effectuer sur une plaque à godets à fond blanc, la teinte rouge étant bien visible. Dans un godet on ajoutera successivement:

1 goute de solution à analyser
1 goutte de nitrate d'argent[*]
1 goutte de réactif
1 goutte d'ammoniaque

Adoptons comme solution limite, celle dont la concentration en calcium est $6.7 \cdot 10^{-3}$ ion g/l.

Dans une goutte (0.033 ml) il y a 0.89 γ de calcium ($\approx 1\ \gamma$). La sensibilité sera symbolisée d'après FEIGL par $1[A]^{0,03}$.

---

[*] Le nitrate d'argent peut être apporté par un micro agitateur, trempé dans une solution assez concentrée.

Bibliographie p. 20.

RÉSUMÉ

Le chromate d'argent précipité simultanément avec du carbonate de calcium ne se dissout pas instantanément dans l'ammoniaque. Le masquage partiel du chromate est expliqué par l'épitaxie mutuelle des deux corps précipités. Un cristal de chromate se trouve "occlus" entre deux cristaux de calcite. L'épitaxie explique en outre la spécificité du phénomène qui permet de caractériser le calcium dans une solution renfermant Ba, Sr et Mg. Sensibilité $1[A]^{0,03}$. Deux séparations préalables (action de CrO_4K_2, $CO_3(NH_4)_2$) permettent une caractérisation plus sûre et plus sensible.

Les résultats obtenus par l'auteur montrent que le phénomène chimique de la précipitation peut être accompagné du phénomène physique d'épitaxie et que celui-ci peut être utilisé comme nouvelle méthode d'analyse.

SUMMARY

When silver chromate is precipitated simultaneously with calcium carbonate it does not dissolve immediately in ammonia. The partial masking of the chromate is explained by the mutual epitaxy of the two substances which are precipitated. A chromate crystal is "occluded" by two crystals of calcite. The epitaxy also explains the specificity of the phenomenon, which permits characterization of Ca in a solution containing Ba, Sr, and Mg. The sensitivity is $1[A]^{0,03}$. Two preliminary separations (action of K_2CrO_4, $(NH_4)_2CO_3$) allow of a surer and more sensitive characterization.

The results obtained by the author show that the chemical phenomenon of precipitation can be accompanied by the physical phenomenon of epitaxy and that the latter may be employed as a new method of analysis.

ZUSAMMENFASSUNG

Gleichzeitig mit Calciumcarbonat gefälltes Silbercarbonat löst sich nicht augenblicklich in wässrigem Ammoniak. Die unvollständige Maskierung des Chromates wird durch die gegenseitige Epitaxie der beiden gefällten Substanzen erklärt. Ein Chromatkristal wird zwischen zwei Calcitkristallen eingeschlossen. Die Epitaxie erklärt auch die Spezifizität dieser Erscheinung, welche erlaubt, Calcium in einer Ba, Sr, und Mg enthaltenden Lösung zu charakterisieren. Empfindlichkeit $1[A]^{0,03}$. Eine sicherere und empfindlichere Charakterisierung kann durch zwei vorangehende Trennungen (Einwirkung von K_2CrO_4,$(NH_4)_2CO_3$) erreicht werden.

Die erhaltenen Ergebnisse zeigen, dass die chemische Erscheinung der Fällung von der physikalischen Erscheinung der Epitaxie begleitet sein kann und dass letztere als neue Analysemethode verwendet werden kann.

BIBLIOGRAPHIE

[1] H. Canals, *Rev. Inst. franç. pétrole et Ann. combustibles liquides*, 2 (1947) 235.

[2] R. Faivre et Melle Siramy, *Bull. soc. chim. France*, (1946) 16.

[3] R. Faivre et G. Chaudron, *Bull. soc. chim. France*, (1948) 503.

[4] R. Faivre, *Bull. soc. chim. France*, (1944) 206.

Reçu le 18 juin 1948

ÜBER FÄLLUNGSREAKTIONEN DES ANEURINPYROPHOSPHATES MIT SCANDIUM UND EINIGEN SCHWERMETALLEN

von

G. BECK

Medizinisch-chemisches Institut der Universität Bern (Schweiz)

Von den Pyrophosphaten zeichnet sich das Scandiumsalz $HScP_2O_7 \cdot 3H_2O$ durch seine Schwerlöslichkeit selbst in Mineralsäuren aus, es ist wohl eines der schwerstlöslichen Pyrophosphate. Da auch das Scandiumphytat eine extreme Schwerlöslichkeit dieser Salzreihe aufweist, wurde geschlossen, dass die Phytinsäure der Ester des Inosits mit Pyrophosphorsäure sei[1]. Es war daher von Interesse weitere Pyrophosphate zu prüfen. Untersucht wurden die Salze des Aneurinpyrophosphorsäure-esters (Cocarboxylase), dessen Darstellung nach KARRER[2] aus Aneurinhydrochlorid und Metaphosphorsäure erfolgte. Das Cocarboxylasehydrochlorid gibt in der Tat mit Scandium einen schwerlöslichen Niederschlag, der von Mineralsäuren nicht verändert wird. Zum Unterschied gegen das Phytat löst sich das Scandiumcocarboxylat in Ammoniak auf, was auf Komplexbildung mit der Aminogruppe im Aneurin beruhen kann. Gleiche Löslichkeitsverhältnisse weist nur noch das Zirkoncocarboxylat auf. Ausser dem Scandium- und Zirkonsalz sind alle Cocarboxylate zum mindesten in verdünnter Salzsäure löslich.

TABELLE I

	Sc	Be	Mg	Ca	Ba	Al	Y	Zr	Th	Cu	Zn	Hg	Pb	Fe^{+3}
Cocarboxylase	—	+	+	+	+	+	+	—	—	+	+	+	—	—
30% Essigsäure	—	+	+	+	+	+	+	—	—	+	+	+	—	—
HCl	—	+	+	+	+	+	+	—	+	+	+	+	+	+
$NH_3+NH_4HCO_3$	+	+					+	+	+	+	+	+	+*	+

+ = löslich, — = unlöslich. * in Ammoniumacetat

Zur Analyse wurden 0.0959 g von der Scandiumverbindung bei 50° getrocknet, dann im Platintiegel mit NaOH und KNO_3 geschmolzen, in Salpetersäure gelöst und die Phosphorsäure mit Molybdat gefällt. Im Filtrat wurde das Scandium in der Siedehitze mit Ammoniak niedergeschlagen. Da es noch viel Molybdän enthielt, das durch Kochen mit Ammoniak dem Scandiumhydroxyd nicht entzogen

Literatur S. 22.

werden kann, wurde letzteres in Ammoniumkarbonat gelöst, mit wenig Schwefelammon versetzt, und nach dem Ansäuern mit Salzsäure vom Molybdäntrisulfid abzentrifugiert, und das Scandium als Oxyd bestimmt. Für die Formel

$C_{12}H_{16}N_4SClP_2O_7Sc$ findet man:

Ber. Sc_2O_3 14.8% gef. 14%
P_2O_5 30.4% 29.0%
S 6.8% 6%

Als weiteres Beispiel würde die Adenyltriphosphorsäure gewählt.

TABELLE II

	Sc	Mg	Ca	Ba	Al	Y	Zr	Th	Cu	Hg	Tl	Cr	Mn	Fe^{+3}
Adenyltriphosphat	—	+	+	—	—	—	—	—	+	+	+	+	+	—
30% Essigsäure	—	+	+	+	+	+	—	+	+	+	+	+	+	+

Wie aus der Tabelle ersichtlich sind nur das Scandium- und das Zirkonadenyltriphosphat in Essigsäure unlöslich. Das gleiche wird auch für die Adenylpyrophosphorsäure gelten. Es zeigt sich auch hier die extreme Schwerlöslichkeit der Scandiumpyrophosphatderivate. Diese Substanzen werden demnach durch das Scandium in neutraler oder saurer Lösung in ihrer biologischen Wirkung spezifisch gehemmt werden.

ZUSAMMENFASSUNG

Das Scandiumpyrophosphat zeichnet sich durch seine Schwerlöslichkeit selbst in Mineralsäuren aus. In Analogie dazu ist auch, wie bei der Phytinsäure, das Scandium neben dem Zirkon das einzige Element, das mit Aneurinpyrophosphat (Cocarboxylase) ein in Mineralsäuren, und mit Adenosintriphosphat ein in Essigsäure unlösliches Salz bildet. Es besitzt demnach eine ausgesprochene Affinität zum Pyrophosphation.

SUMMARY

Scandium pyrophosphate is very sparingly soluble even in mineral acids. Scandium is, apart from Zirconium, the only element to give with aneurin pyrophosphate (cocarboxylase) and with phytic acid a salt which is insoluble in mineral acids. The salt it yields with adenosin triphosphate is insoluble in acetic acid.

It is concluded that scandium has a pronounced affinity to the pyrophosphate ion.

RÉSUMÉ

Le pyrophosphate de scandium, grâce à sa faible solubilité, précipite même en présence d'acides minéraux.

Le scandium est le seul élément, à part le zirconium qui forme avec le pyrophosphate d'aneurine (cocarboxylase) un sel insoluble dans les acides minéraux, de même qu'avec l'acide phytinique. Avec le triphosphate d'adénosine, il forme un sel insoluble dans l'acide acétique. Il possède donc une très grande affinité pour l'ion pyrophosphorique.

LITERATUR

[1] G. Beck, *Mikrochemie*, 34 (1949) 284.
[2] M. Viscontini, G. Bonetti und P. Karrer, *Helv. Chim. Acta*, 32 (1949) 1478.

Eingegangen, den 10. Oktober 1949

ON A NEW COPPER SPECIFIC GROUP

by

J. HOSTE
University of Ghent (Belgium)

I. INTRODUCTION

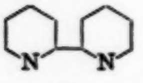
An important specific group, allowing the detection of bivalent iron in the presence of all the other ions, is known among the compounds of bipyridyl and *o*-phenanthroline, forming with Fe (II) red complexes.

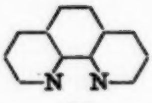
It appeared by the investigations of SMIRNOFF[1] and of TJEENK WILLINK AND WIBAUT[2], that substitutions carried out in the pyridine nucleus, caused the loss of all reactivity with bivalent iron. The following compounds had been examined: 6.6'-dimethyl-2.2'-dipyridyl, 6.6'-diamino-2.2'-dipyridyl, 2.2'-dipyridyl-3.3'-dicarbonic acid, 2-pyridyl-2'-quinolyl and 2.2'-diquinolyl.

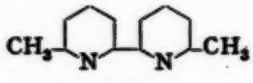
EMMERT and coworkers[3] also investigated 2-pyrryl-2'-pyridyl and 2-pyridyl hydrazine. These compounds also form complexes with Fe(II), whose properties however were different from those of the bipyridyl and phenanthroline.

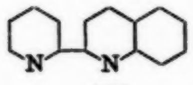
Bipyridyl and phenanthroline also form coloured complexes with monovalent copper, as was demonstrated by TARTARINI[4]. On the other hand, the investigations carried out by BRECKENRIDGE, LEWIS AND QUICK[5] proved that 2.2'-diquinolyl, although not forming a complex with Fe(II) forms with Cu(I) an intensely purple coloured complex, allowing the colorimetric determination of this element. In a previous communication[6] we have already shown that this reagent allows a specific extraction of copper, giving both a very sensitive qualitative and quantitative test for copper, even in the presence of intensely coloured ions.

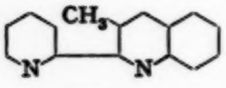
To establish the conditions required for a pyridine derivative to form a specific, intensely colored complex, eventually applicable for the qualitative detection or the colorimetric determination of this element, we have undertaken the study of the following compounds to determine their behaviour with copper: 2.2-dipyridyl (I) *o*-phenanthroline (II), 6.6'-dimethyl-dipyridyl (III), 2-pyridyl-2'-quinolyl (IV), 2-pyridyl-2'-quinolyl-3'-methyl (V), 2.2'-diquinolyl (VI), 2.2'-diquinolyl-3'-methyl (VII), 2-quinolyl-1'-isoquinolyl (VIII), 2-quinolyl-hydrazine (IX) and 2-pyrryl-2'-quinolyl (X).

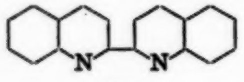

(I)

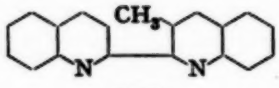

(II)

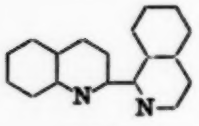

(III)

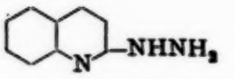

(IV)

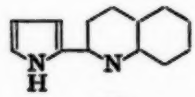

(V)


(VI)


(VII)


(VIII)


(IX)

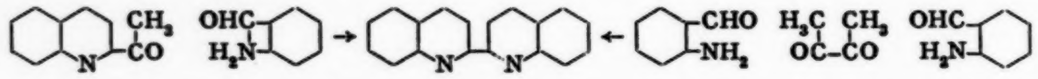

(X)

Some of these compounds are new and were especially synthesized by us for the purpose.

II. PREPARATION OF THE INVESTIGATED COMPOUNDS

1. 2.2′-Diquinolyl

2.2′-Diquinolyl has already been prepared by Smirnoff, using the Friedländer synthesis, namely condensation of quinolyl-methyl-ketone or diacetyl with *o*-aminobenzaldehyde:



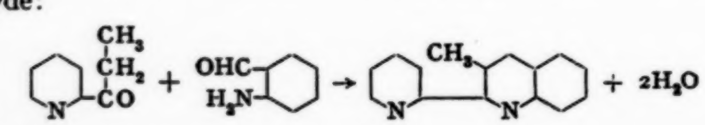
2.2′-diquinolyl is a colourless stable compound. Mp 196°. It is slightly soluble in alcohol and may be recrystallized from this solvent. The preparation of this compound is however more conveniently carried out by the method of Wibaut and coworkers[7] from quinoline itself, by dehydrogenation with a nickel catalyst as described by Zelinsky and Kommarewsky[8]. The yield is about 50%.

2. 2-Pyridyl-2′-quinolyl

This compound was also synthesized by Smirnoff from pyridyl-methyl-ketone and *o*-aminobenzaldehyde. Yield: 80%. Mp 99°.

3. 2-Pyridyl-2′-quinolyl-3′-methyl

This compound is not mentioned in the literature. It was prepared by Friedländer's synthesis, by condensation of pyridyl-ethyl-ketone with *o*-aminobenzaldehyde:



Procedure: To a solution of 2 g pyridyl-ethyl-ketone in 15 ml alcohol is added 2 g *o*-aminobenzaldehyde and 1.5 ml 1 N KOH. The mixture is heated one hour on a steambath (colour slightly brown) and diluted with water until the formation of a slight milkiness. It is then allowed to cool. The 2-pyridyl-2'-quinolyl-3'-methyl crystallizes as a slightly coloured compound and is recrystallized from dilute alcohol in the presence of a little norite. Mp 76°. Yield: 85% of the theoretical amount.

The pyridyl-ethyl-ketone is prepared according to Engler and Rosumof[9] and the *o*-aminobenzaldehyde according to Bamberger and Demuth[10].

Analysis

Nitrogen determination (micro-Dumas): 3.107 mg 0.339 ml N_2 (762 mm and 22° 12.65%. Calculated for $C_{15}H_{12}N_2$: 12.73% N.

4. 2.2'-Diquinolyl-3'-methyl

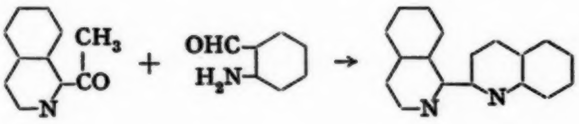
This compound is new and was prepared according to the same method: To a solution of 2 g quinolyl ethyl ketone is added 2 g *o*-aminobenzaldehyde and 2 ml 1 N KOH. The mixture is heated for one hour on the waterbath and allowed to cool. The desired compound crystallizes as small needles and is recrystallized from alcohol. Mp 136°. Yield: 80%.

Analysis

Nitrogen determination (micro-Dumas): 2.368 mg 0.213 ml N_2 (756 mm and 19°) 10.44%. Calculated for $C_{19}H_{14}N_2$: 10.37% N.

5. Quinolyl-1'-isoquinolyl

This compound is also new and was prepared by Friedländer's synthesis:



Procedure: To a solution of 2.5 g isoquinolyl methyl ketone in 15 ml alcohol is added 2 g *o*-aminobenzaldehyde in 10 ml alcohol and 2 ml 1 N KOH. After heating for one hour on the waterbath, the solution is diluted with water. On cooling the desired compound precipitates and is recrystallized from diluted alcohol in the presence of a little norite. Mp 129°. Yield: 90%.

The isoquinolyl methyl ketone was prepared according to Reissert[11].

Analysis

Nitrogen determination (micro-Dumas): 3.722 mg 0.355 ml N_2 (762 mm and 24°) 10.99%. Calculated for $C_{18}H_{12}N_2$: 10.94% N.

References p. 37.

6. *2-Quinolylhydrazine and 2-pyrryl-2'-quinolyl*

2'-Quinolylhydrazine was prepared according to PERKIN AND ROBINSON[12]. 2-Pyrryl-2'-quinolyl according to SMIRNOFF.

7. *6.6'-Dimethyl-2.2'-dipyridyl*

This compound can be prepared according to TJEENK WILLINK AND WIBAUT from α-picoline by dehydrogenation with a nickel catalyst or from 2-methyl-6-bromo-pyridine with active copper powder. According to both procedures dimethyl dipyridyl is difficult to prepare.

III. COMPARISON OF THE PYRIDYL- AND QUINOLYLDERIVATIVES AS REAGENTS FOR COPPER

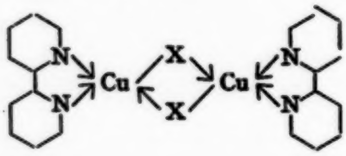
1. *Dipyridyl and Phenanthroline*

The reaction between monovalent copper and dipyridyl or phenanthroline has already been studied by TARTARINI, who proved that Cu(II), after reduction to Cu (I) with hydrazine, yields brown-red complexes insoluble in water, but soluble in alcohol. They have the following composition:

[Cu (Phenanthroline)]X [Cu (Dipyridyl)]X

X = monovalent anion

Hence monovalent copper coordinates with one molecule of the reagent. It can be assumed however that the compound is a dimeric, realizing a tetravalent coordination number in the following way[13].



We have demonstrated that in alcoholic solution, in which these compounds are readily soluble, the copper coordinates 2 molecules of either reagents. This is proved by the fact that, the concentration of copper being constant, the value of the extinction of the solution ceases to increase when the proportion of either of these reagents to copper attains 2 : 1.

The reaction of Cu(I) with phenanthroline has been studied by MOSS AND MELLON[14] from the colorimetric point of view, who stated that the extinction of the complex in alcoholic solution is a maximum at 435 mμ, the extinction coefficient having a value of $\varepsilon = 7030$. So this method is very sensitive. It has however a limited applicability since, as is to be expected, the determination of copper is disturbed by traces of iron.

In order to compare all the compounds already mentioned, we have determined the absorption spectrum of the dipyridyl copper complex and redetermined that of phenanthroline.

Procedure: 0.106 g of copper are dissolved in a little nitric acid and the excess of acid evaporated. The copper nitrate is dissolved in water and diluted to 100 ml in a volumetric flask. After further diluting twenty times a 3 ml aliquot is taken. Add a few crystals hydroxylamine hydrochloride, 10 ml of an alcoholic solution of the reagent (0.02%), 20 drops 2 N ammonia and dilute to 25 ml with alcohol. The final concentration of copper is 10^{-4} mol per liter. The extinction of these red-brown solutions are measured with a BECKMAN spectrophotometer in 1 cm cells. Take a blanc determination first. The readings are taken every 5 mμ between 400 and 600 mμ. Results are represented graphically in Fig. 1, curves 1 (dipyridyl) and 2 (phenanthroline). The maximum absorption for both complexes is situated at 435 mμ, the molecular extinction coefficients being respectively 4550 and 7150 (MOSS AND MELLON 7030). We were unable to extract the complexes from aqueous solution using solvents immiscible with water, such as amyl alcohol and chloroform.

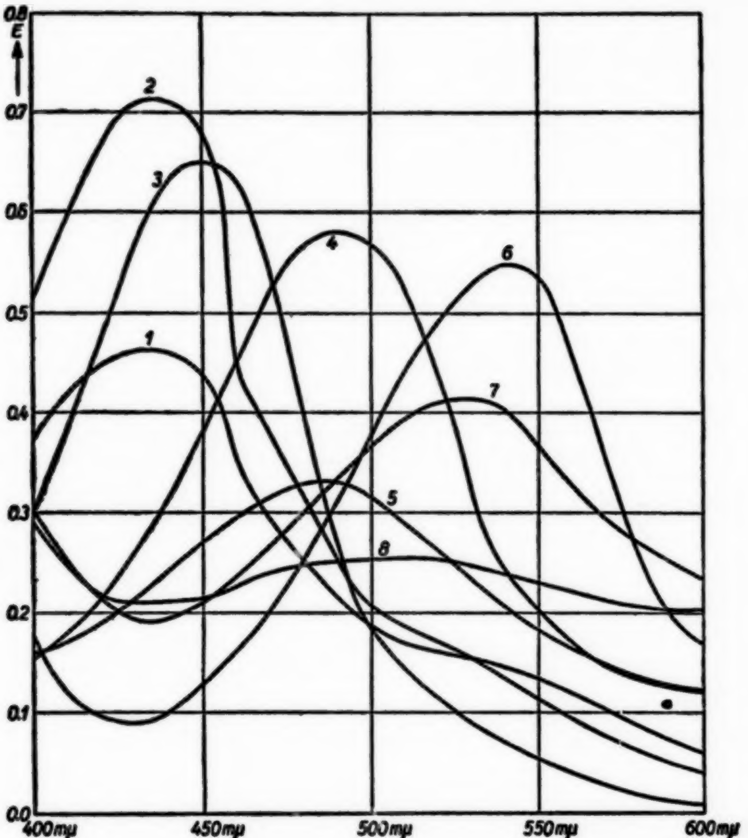


Fig. 1. Absorption Spectra of the different complexes.

References p. 37.

2. *6.6'-Dimethyl-2.2'-dipyridyl*

The amount of dimethyl-dipyridyl at our disposal was too small to permit an examination of the reactivity of this reagent with other ions. It is however known (see above) that this compound does not react with Fe(II). We have established that in alcoholic medium, under the same conditions as described for dipyridyl and *o*-phenanthroline, dimethyl-dipyridyl yields with Cu (I) an intensely yellow compound, stable only in slightly alkaline medium. The absorption curve, established as for the previous complexes, is represented in Fig. 1, 3. The maximum is situated at 455 mμ, hence the wave length has increased, whereas the molecular extinction coefficient (ε = 6570) is considerably greater then for dipyridyl itself, though not attaining the value of the *o*-phenanthroline complex. Apparently it is possible to extract the compound from water with the aid of iso-amyl alcohol.

It may be concluded that dimethyl-dipyridyl shows interesting possibilities as a reagent for copper; unfortunately its preparation makes general use impossible.

3. *2-Pyridyl-2'-quinolyl and 2-pyridyl-2'-quinolyl-3'-methyl*

If dipyridyl is condensed in positions 5–6 with a benzene-nucleus, all reactivity with Fe (II) disappears but its ability to form complexes with Cu(I) is maintained or even increased, since this complex is stable in acid medium. After reduction of Cu(II) to Cu(I) with hydroxylamine hydrochloride there is formation of an intensily red-brown complex by addition of an alcoholic solution of the reagent. This is fairly soluble in alcohol and can be extracted by organic solvents such as iso-amyl alcohol, chloroform, ethylacetate and benzyl alcohol.

The following ions were investigated with regard to their behaviour towards this reagent:

Ag, Hg(I), Hg(II), Pb, Bi, Cd, As(III), As(V), Sb(III), Sb(V), Au, Ru, Rh, Pd, Ir, Pt, Se(IV), Se(VI), Te(IV), Te(VI), Ge, Mo(VI), W(VI), Nb, Ta, Al, Fe(II), Fe(III), Cr(III), UO_2, Nd, Sm, La, Ce(III), Ce(IV), Ti(III), Ti(IV), Zr, Th, Be, Ti(IV), Ga, In, Zn, Mn, Co, Ni, Ba, Sr, Ca, Mg, Li, Na, K, Rb, Ca, and NH_4.

None of these ions gave a colouration with 2-pyridyl-2'quinolyl. The reaction thus is specific.

The reaction was performed on a spotplate using the following procedure: To a drop of the solution being tested, in a neutral or faintly acid condition, are added a few crystals of hydroxylamine hydrochloride and 5 drops of a 0.1% solution of the reagent in alcohol. *Sensitivity of the reaction:* Dilution limit D = $1 : 5.10^5$.

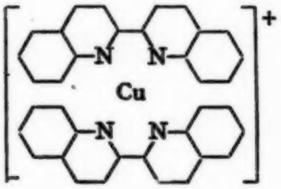
The absorption spectrum, measured under the same conditions as for the preceding compounds but without the addition of ammonia (Fig. 1, 4) shows that the wave length of the maximum extinction has increased (485–490 mμ) whereas the extinction coefficient has decreased (ε = 5780). The values of the extinctions using different proportions of copper/reagent shows that the copper ion also combines with 2 molecules of the 2-pyridyl-2'-quinolyl.

With the introduction of a methyl group in position 3' in the 2-pyridyl-2'-quinolyl molecule, their is no essential change in the complex-forming properties of the compound. The absorption curve of the complex (fig. 1, 5) however indicates that the sensibility of the reaction has notably decreased (ε = 3300). The maximum is still situated at the same wave-length. Both 2-pyridyl-2'-quinolyl and the 3'-methyl derivative stabilize the monovalent state of copper.

4. 2.2'-diquinolyl and 2.2'-diquinolyl-3'-methyl

The purple colour formed by 2.2-diquinolyl with monovalent copper has already been described by Breckenridge and coworkers. These authors showed that the complex is formed in alcoholic and acetic acid media and that the law of Lambert–Beer is obeyed. They described a colorimetric procedure for the determination of copper in glacial acetic acid.

Important for both qualitative and quantitative determinations of copper is the fact that the complex is extractible with solvents immiscible with water. With an iso-amyl alcohol solution of the reagent, for instance, it is possible to extract copper quantitatively from an aqueous solution having a p_H of not less than 3 (as described later). Previous authors were unable to isolate the complex. Absorption determinations have been made using the following molecular proportions of copper/diquinolyl: 2 : 1, 1 : 1, 1 : 2, 1 : 3 and 1 : 4. Since the intensity of the colouration does not increase beyond the proportion 1:2, it may be assumed that in solution the formula is:



The same ions examined by 2-pyridyl-2'-quinolyl were also tested with 2.2-diquinolyl. Only Ti(III) gives a pale green colouration.

The absorption spectrum, obtained as with the preceding compound, differs from it slightly: the curve (Fig. 1, 6) shows a minimum at 430 mμ. The maximum is now found at a longer wave length (540 mμ), and the molecular extinction coefficient has also decreased (ε = 5490).

The introduction of a methyl group in position 3' does not change general properties of the reagent or the specificity of the reaction. The absorption curve (Fig. 1, 7) shows a minimum at 435 mμ and a maximum at 525 mμ. The sensibility of the reaction has however considerably decreased (ε = 4120). Both compounds also stabilize the monovalent state of copper.

5. *2-Quinolyl-2'-isoquinolyl*

This compound forms a complex with Cu(I) with properties similar to the 2.2'-diquinolyl. The absorption spectrum (Fig. 1, 8) shows a minimum at 425 mμ and a maximum between 490 and 500 mμ. To the eye, the colour is violet rather than purple. The sensitivity has considerably decreased ($\varepsilon = 2550$) but the reaction is still specific for Cu(I) and the monovalent state of this ion is stabilized.

6. *2-Pyrryl-2'-quinolyl and 2-Quinolylhydrazine*

2-Quinolylhydrazine shows no analogy with the preceding compounds. In neutral or faintly alkaline medium this compound forms coloured complexes with Cu(II) and Co(II). With Cu(I) however no colouration appears.

2-Pyrryl-2'-quinolyl does not form coloured compounds, either with Cu(I) or with any other ion referred to earlier.

CONCLUSIONS OF THE COMPARATIVE STUDY

1. Compounds containing two pyridyl groups, a pyridyl and a quinolylgroup, or two quinolylgroups linked on 2.2'-position, form intensely coloured complexes with monovalent copper. These complexes are insoluble in water but soluble in organic solvents. They contain in solution two molecules of the organic reagent to one ion of copper. The molecular extinction coefficient varies between 7150 and 2550, depending on the structure of the reagent (Table I).

TABLE I

Compound	ε	$\lambda_{max.}$	$\lambda_{min.}$
Dipyridyl	4550	435	—
Phenanthroline	7150	435	—
6.6'-dimethyl-2.2'-dipyridyl	6570	455	—
2-pyridyl-2'-quinolyl	5780	490	—
2-pyridyl-2'-quinolyl-3'-methyl	3300	490	—
2.2'-diquinolyl	5490	540	430
2.2'-diquinolyl-3'methyl	4120	525	435
2-quinolyl-2'-iso-quinolyl	2550	520	430

2. Among all the compounds examined, dipyridyl and *o*-phenanthroline are the only ones not extractable with organic solvents immiscible with water.

3. Similarly *o*-phenanthroline is the most sensitive reagent. This reagent has however the inconvenience of not being specific, since Fe(II) also reacts, moreover the complex is only stable in alkaline medium and is not extractible.

4. To be stable in acid medium the molecules have to contain at least one quinolyl-group.

5. Among all the reagents extractible with organic solvents, immiscible with

water and forming complexes stable in acid medium 2-pyridyl-2'quinolyl is the most sensitive. The difficulty of the preparation of this reagent limits its general use.

6. The introduction of a methyl-group in position 3' causes a considerable decrease in the sensitivity of the reaction. By the introduction of two methyl-groups in the positions 6.6' in the dipyridyl molecule the sensitivity of the reaction increases and the copper becomes extractible.

7. The 2-2'-diquinolyl being an easily accessible compound, answers to all the conditions required for successful use in the detection and colorimetric determination of copper, especially when only traces of this element are present. This reagent forms with Cu(I) (easily obtainable from Cu(II) by reduction with hydroxylamine hydrochloride) an intensily purple complex, perfectly stable for long period of time, quantitatively extractible by iso-amyl alcohol and not needing a sharp control of the p_H of the solution to be analysed.

IV. 2.2'DIQUINOLYL AS A REAGENT FOR COPPER

From the proceding investigation it appears that diquinolyl being a relatively easily accessible compound, shows interesting possibilities as a reagent for copper, as it is absolutely specific and very sensitive. A large number of reagents are available which will react with this ion, due probably to the fact that the stability of the complexes of bivalent ions towards a definite reagent decreases as follows: Pd> Cu> Ni> Co> Zn> Cd> Fe> Mn> Mg as proved by MELLOR AND MALEY[15, 16] and by IRVING AND WILLIAMS[17]; thus the copper complexes are among the most stable.

The majority of the newly proposed reagents for copper have no essential superiority over the more classical and already investigated reagents. For the moment, colorimetric determinations of copper are still mostly carried out with the aid of diethyl-dithiocarbamate and with dithizon, despite the considerable inconveniences attending the use of these reagents. The first mentioned reagent, for instance, is not sufficiently selective to allow the determination of copper in the presence of iron, nickel and cobalt, without previous separations of these elements. Dithizon which has an exceptional high sensitivity, is not selective enough. These inconveniences can be overcome by complexing the disturbing ions or by regulating the p_H. Apart from these inconveniences dithizon has also a strong colour itself which makes it necessary, for accurate analyses, to use the mixed-colour procedure. By this procedure however, it is necessary to use dithizon solutions with a known titer. The fact that dithizon is unstable towards different factors such as temperature, oxidizing agents or alkalinity, constitutes another inconvenience not to be underestimated. The new procedure proposed by IRVING, AND RISDOM[18] can be considered as a real progress, necessitating however a supplementary measure and a second reagent.

In our opinion the use of a new reagent is only to be justified if it responds to the following conditions:

1. The reagent must be stable, colourless and easily accessible;
2. it must be specific or at least selective;
3. it must have a satisfactory sensitivity;
4. the colour obtained must be stable over a sufficiently long period of time;
5. the complex must preferably be extractible with a solvent immiscible with water, thus permitting an accurate determination of the copper without previous separation; even in the presence of high concentrations of coloured ions. It seems that 2.2'-diquinolyl, that we propose to call "cuproine" satisfies all these requirements. We have therefore investigated thoroughly this reagent that was already studied by BRECKENRIDGE as a colorimetric reagent for copper. This investigation seemed to us to be justified since the previous authors only studied the colorimetry of copper in an acetic acid medium and his investigation of the specificity of the reaction seemed incomplete. We ourselves are of the opinion that the extraction procedure is a real improvement, especially for the determination of traces of copper.

A. Cuproine as a qualitative reagent for copper

Identification upon a spot plate – After reduction of Cu^{+2} to Cu^{+} by means of hydroxylamine hydrochloride, it is possible to identify this ion by using an alcoholic solution of the reagent, up to a dilution of 1 in 10^{6}.

The following ions were investigated:

Ag, Hg^{+}, Hg^{+2}, Pb, Bi, Cd, As^{+3}, As^{+5}, Sb^{+3}, Sb^{+5}, Au, Ru, Rh, Pd, Ir, Pt, Se^{+4}, Se^{+6}, Te^{+4}, Te^{+6}, Ge, Mo, W, Nb, Ta, Al, Fe^{+2}, Fe^{+3}, Cr, UO_2^{+2}, Nd, Sm, La, Ce^{+3}, Ce^{+4}, Ti^{+4}, Zr, Th, Be, Tl^{+}, Ga, In, Zn, Mn, Co, Ni, Ba, Sr, Ca, Mg, Li, Na, K, Rb, Cs, and NH_4^{+}.

None of these ions gave a colouration with cuproine. Ti^{+3}, however, gives a pale green colouration which cannot be confused with the purple colour due to the copper. The presence of Ti^{+3} does not otherwise interfere with the test for copper. The reaction thus presents great sensitivity and absolute specificity.

Details of the reaction are as follows:

Mechanism

Cuproine forms with monovalent copper a purple complex of composition

$$[Cu\ (Diquinolyl)_2]^{+}$$

TECHNIQUE

To one drop of the solution being tested (p_H superior to 3) are added a few crystals of hydroxylamine hydrochloride, and 3 drops of the reagent. A purple colour indicates the presence of copper.

Sensitivity and specificity

Limit of dilution: D = 1 : 10^6
The reaction is specific.

Effect of foreign ions

Some ions are reduced by the hydroxylamine and give a precipitate. Such precipitates should preferably be removed prior to addition of the reagent, particularly if the quantity of copper to be detected is small. Trivalent iron, if present in great concentrations is to be complexed with tartaric acid and the p_H is to be adjusted with ammonia. The sensitivity of the reaction is not affected thereby. All the ions mentioned above were tested in the proportion 5000 to one copper. They have no effect on the sensitivity, even in this large excess, in so far as their own colour does not interfere. This is particularly so with cobalt and neodymium, where their own colour could give rise to an apparent feeble positive reaction.

Reagents required

1. Saturated solution of cuproine in ethyl alcohol (this reagent is quite stable)
2. Solid hydroxylamine hydrochloride.

B. Identification in an EMICH *tube*

By taking advantage of the possibility of extracting the complex with an organic solvent, the qualitative reaction of copper with cuproine can be considerably improved. Since the complex alone passes from the aqueous solution into the organic solvent, the disturbing effect of highly coloured ions is completely eliminated. In this manner it is obviously possible to increase considerably the concentration of copper by using a small quantity of solvent in comparison with the quantity of water in which the copper is dissolved. Experiments have shown that iso-amyl alcohol is the most suitable solvent for the purpose. In this way it is possible to detect copper in a dilution of 1 in 5.10^6. Foreign ions do not effect the sensitivity, even in the proportion of 1 to 10.000.

Details of the reaction are as follows:

Mechanism

The copper-cuprione complex, insoluble in an aqueous medium, is readily solubly in amyl alcohol, allowing separation of the copper specifically from all the other ions.

Procedure

In an EMICH tube, to 10 drops of the test solution, are added successively a few crystals of hydroxylamine hydrochloride and five of drops reagent. The tube is closed by a small stopper and shaken well for thirty seconds. The presence of

References p. 37.

copper is indicated by the appearance in the alcoholic phase of a purple colouration, or a rose colour for low concentrations. If the separation of the phases is slow, a centrifuge may be used with advantage.

Sensitivity and specificity

Limit of dilution: 1 : 5.10^6.

The reaction is specific.

Effect of foreign ions

The ions referred to earlier do not effect the sensitivity, even in the proportion of 10.000 to 1 copper. If Fe(III) is present in great concentration, it is to be complexed with tartaric acid and the p_H ajusted with ammonia (p_H greater then 3).

In view of the sensitive nature of the reaction, it is very necessary to test the reagents for the presence of copper. It should be noted that some materials, even of "analytical reagent" quality, often contain traces of copper (0.005 per cent or more). Spectrographic examination will confirm this.

Reagents required

1. Saturated solution of cuproine in iso-amyl alcohol (about 0.2%, the reagent is stable);
2. Hydroxylamine hydrochloride.

C. Colorimetric determination of copper.

1. Sensitivity of the method

At a concentration of 10^{-4} mol per l, the extinction of the complex is 0.549 for a cell of 1 cm depth. As

$$E = \log \frac{I_0}{I}\ c.\varepsilon.d. = 0.549$$

c = concentration in moles per liter
d = depth of layer
ε = molecular extinction coefficient

Hence

$$\varepsilon = 0.549.10^4 = 5490$$

It appears that the colorimetric determination of copper by means of cuproine is 100 times more sensitive then the procedure with ammonia, 10.3 times more sensitive then diethyl-dithiocarbamate and 3.97 times less sensitive then dithizon.

2. Extraction of the complex

We have stated that the extraction of the complex is complete in one extraction if the p_H of the solution to be analysed is not inferior to 3. Thus an accurate control of the p_H of the solution is not necessary. It is obvious that too high a p_H causes the formation of insoluble basic copper salts and is to be avoided.

3. *Determination of the calibration curve*

The calibration curve was established with the acid of a spectrophotometer using glass optics, that gave, at 540 mμ, an extinction identical to that of the **Beckman** photometer.

Procedure: To 5 ml of the solution to be analysed (p_H greater then 3) is added a few crystals of hydroxylamine hydrochloride and 5 ml of amyl alcohol containing 0.02% cuproine. The solution is shaken well for 30 sec. and centrifuged for 1 minute to accelerate the separation of the two phases. The supernatant liquid which is perfectly clear, is measured against a blank at 540 mμ. The calibration curve is represented graphically in Fig. 2 for amounts of copper varying between 1 and 10 micrograms per ml.

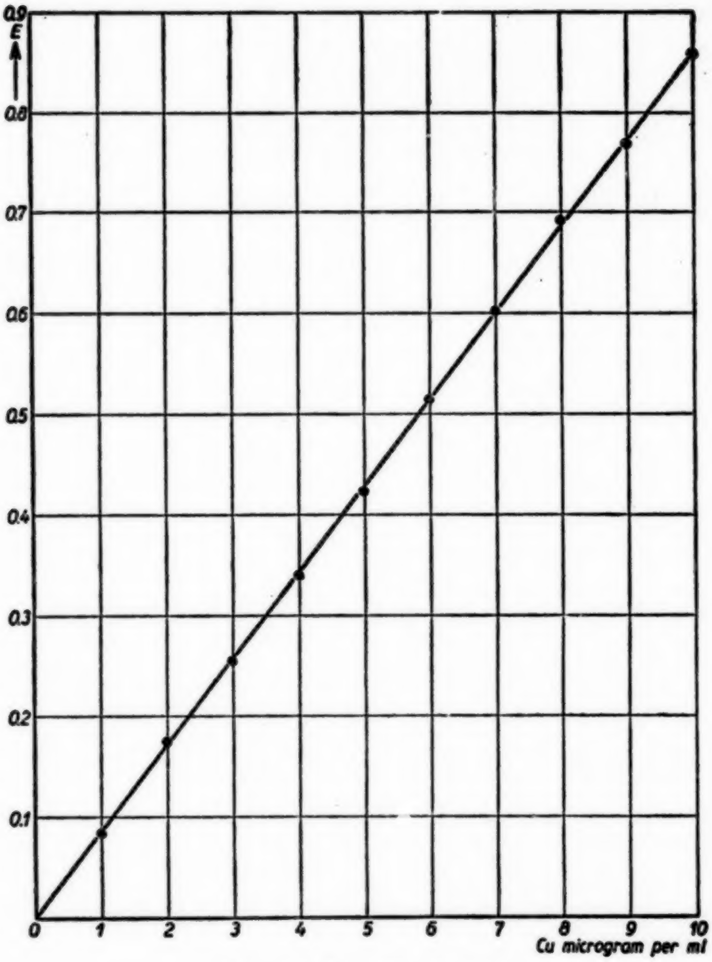


Fig. 2. Calibration Curve.

References p. 37.

4. Accuracy of the method

The colorimeter used permitted the estimation of the extinction of 0.5%. To establish the experimental error the average deviation was calculated from the different values obtained from the more probable curve. This value is 0.011 μg, thus representing an error of 1% for solutions containing 1 μg of copper per ml.

Effect of foreign ions

To examine the effect of foreign ions, we have chosen three strongly coloured ions, namely: cobalt, nickel and trivalent iron. No special precautions were taken concerning the cobalt and the nickel. The acidity of the solution containing Fe(III) was however too acid to permit a quantitative extraction. Hence Fe(III) was complexed with tartaric acid and the p_H adjusted with ammonia. The results of these determinations are represented in Table II.

TABLE II

Ion	Concentration	Conc. of Cu	Conc. Cu found
Ni	1 mg per ml	1 μg	0.990 μg
Co	1 mg per ml	1 μg	1.024 μg
Fe(III)	1 mg per ml	1 μg	0.990 μg

The foreign ions were present as nitrates the same as the copper. The analyses were carried out on 5 ml portions of the solution containing 1 microgram of copper per ml.

The author wishes to express his thanks to Professor J. WIBAUT, who kindly placed at his disposal the diquinolyl and the dimethyl-dipyridyl necessary for the work and to Professor JEENER for the use of the BECKMAN spectrophotometer. Acknowledgements are also due to Professor J. GILLIS for the interest he has taken in this research.

SUMMARY

The behaviour of the following reagents towards monovalent copper has been studied: 2.2′-dipyridyl, *o*-phenanthroline, 6.6′-dimethyl-2.2′-dipyridyl, 2-pyridyl-2′-quinolyl, 3′-methyl-pyridyl-2′-quinolyl, 2.2′-diquinolyl, 3′-methyl-2.2′-diquinolyl, 2-quinolyl-2′isoquinolyl. All these reagents give strongly coloured complexes with monovalent copper in alcoholic medium, the intensity of the colour varying with the structure of the reagent. All these reagents except the first two give a specific reaction with monovalent copper.

2.2′-diquinolyl fulfils all the conditions necessary for the qualitative detection as well as for the colorimetric determination of copper.

RÉSUMÉ

L'auteur a étudié les réactifs suivants quant à leur comportement avec le cuivre monovalent: 2.2′-dipyridyle, *o*-phénanthroline, 2.2-dipyridyle-6.6′-diméthyle, 2-pyridyle-2′-quinolyle, 2-pyridyle-2′-quinolyle-3′-méthyle, 2.2′-diquinolyle, 2.2′-diquinolyle-3′-méthyle et 2-qui-

References p. 37.

nolyle-2'-isoquinolyle. Tous ces réactifs forment avec le cuivre monovalent, en milieu alcoolique, des complexes fortement colorés, dont l'intensité et la couleur varie suivant la structure du réactif. La réaction est spécifique du cuivre pour tous ces réactifs, les deux premiers exceptés.

Le 2-2'-diquinolyle satisfait à toutes les conditions requises aussi bien pour la détection qualitative que pour la détermination colorimétrique du cuivre.

ZUSAMMENFASSUNG

Das Verhalten der folgenden Reagenzien gegen einwertiges Kupfer wurde untersucht: 2.2'-Dipyridyl, *o*-Phenanthrolin, 6.6'-Dimethyl-2.2'-dipyridyl, 2-Pyridyl-2'-quinolyl, 3'-Methyl-2-pyridyl-2'-quinolyl, 2.2'-Diquinolyl, 3'-Methyl-2.2'-diquinolyl, 2-Quinolyl-2'-isoquinolyl. Alle Reagenzien gaben mit einwertigem Kupfer in alkoholischem Medium stark gefärbte Komplexverbindungen; die Intensität der Färbungen hing von der Struktur des Reagens ab. Mit Ausnahme der zwei erstgenannten gaben alle Reagenzien spezifische Reaktionen mit Cu^{++}. 2.2'-Quinolyl erfüllt alle Bedingungen sowohl zum qualitativen Nachweis als zur kolorimetrischen Bestimmung von Kupfer.

REFERENCES

[1] Smirnoff, *Helv. Chim. Acta*, 4 (1921) 802.
[2] Tjeenk Willink Jr. and J. Wibaut, *Rec. trav. chim.*, 54 (1935) 275.
[3] Emmert and Brandl, *Ber.*, 60 (1927) 2211.
[4] Tartarini, *Gazz. chim. ital.*, 63 (1933) 597.
[5] Breckenridge, Lewis, and Quick, *Can. J. Research*, B17 (1939) 258.
[6] Hoste, *Research*, 1 (1948) 713.
[7] Wibaut, Tjeenk Willink Jr and Nieuwenhuis, *Rec. trav. chim.*, 54 (1935) 805.
[8] Zelinsky and Kommarewsky, *Ber.*, 57 (1924) 667.
[9] Engler and Rosumoff, *Ber.*, 24 (1891) 2527.
[10] Bamberger and Demuth, *Ber.*, 34 (1901) 1329.
[11] Reissert, *Ber.*, 38 (1905) 3427.
[12] Perkin and Robinson, *J. Am. Chem. Soc.*, 103 (1903) 1977.
[13] Emeleus and Anderson, *Ergebnisse und Probleme der modernen anorganischen Chemie*, J. Springer, Berlin 1940, p. 107.
[14] Moss and Mellon, *Anal. Chemi*, 14 (1942) 931.
[15] Mellor and Maley, *Nature*, 159 (1947) 370.
[16] Mellor and Maley, *Nature*, 161 (1948) 436.
[17] Irving and Williams, *Nature*, 162 (1948) 746.
[18] Irving, Andrew, and Risdom, *Nature*, 161 (1948) 805.

Received May 24th, 1949

ARGENTOMETRIC TITRATIONS OF THIOCYANATE IONS USING ADSORPTION INDICATORS

by

R. C. MEHROTRA

Chemical Laboratories, The University of Allahabad, Allahabad (India)

In a recent communication[1], the author has described the applicability of three new adsorption indicators for the titration of thiocyanate ions. It has been shown that bromothymol blue, bromocresol purple, and bromophenol blue can serve as adsorption indicators in the above titration. However, of the three, bromophenol blue is the most suitable because it can be used upto a dilution of N/250 of the titrating solutions and even when the p_H of the solution is as low as 3. The present communication extends the study to the applicability of six new indicators, *viz.*, dichlorofluorescein, dibromofluorescein, nitrazine yellow, bromocresol green, chlorophenol red, and tetraiodophenol sulphonphthalein, and compares their suitability with the most widely used indicator fluorescein and also with the most suitable indicator so far described — bromophenol blue.

MATERIALS

Potassium thiocyanate and silver nitrate were of the B.D.H. Analar quality. The dyes dichlorofluorescein, dibromofluorescein, nitrazine yellow, bromocresol green, chlorophenol red and tetraiodophenol sulphonphthalein were B.D.H. preparations supplied for use as adsorption or acid alkali indicators.

EXPERIMENTAL

Dichlorofluorescein as adsorption indicator: Dichlorofluorescein was introduced as a very suitable adsorption indicator for the titration of chloride ions against silver ions by Kolthoff *and coworkers*[2]. A 0.2% solution of the dye in alcohol was prepared. When two drops of the indicator solution are added to say 10 ml of N/10 potassium thiocyanate and silver nitrate (about N/10) is run in, each drop of the silver nitrate solution produces a pink colour at the spot where it comes in contact with the suspension. The coagulation of the silver thiocyanate begins quite early, but the precipitate remains colourless and the suspension yellow so long as thiocyanate ions are present in excess in the supernatant suspension. At the equivalent point, a trace of silver nitrate solution in excess turns the precipitate deep pink and the supernatant suspension colourless. With fluorescein as adsorption indicator, the end point in the above titration is not sharp at a p_H lower than 7 and becomes indistinct when the titrating solutions have a dilution of about N/100. However, dichlorofluorescein marks the end point very sharply at a p_H as low as 4 and also when the titrating solutions have a dilution of N/100.

Dibromo- and Diiodofluorescein as adsorption indicators: When 0.2% solutions of dibromo- or diiodofluorescein are used as adsorption indicator in the titration of thiocyanate ions against silver ions, coagulation occurs much earlier in neutral solution. The colour change at the equivalent point consists in a change from orange to deep pink precipitate. However, the colour change is not so sharp as with dichlorofluorescein and becomes even less distinct in acidic solutions as well as in the more dilute solutions.

Nitrazine yellow as adsorption indicator: Nitrazine yellow has been used as an acid-alkali indicator and shows a colour change from yellow to blue in the p_H range 6 to 7.2. A 0.2% solution of the dye in alcohol was prepared. When used as adsorption indicator in the titration of thiocyanate ions against silver ions, no sharp colour change occurs at the equivalent point. However, when a drop of ammonia solution (2N) is added along with a few drops of the indicator solution, there is a sharp colour change at the equivalent point. The violet dye from the suspension phase is transferred on the precipitate with the development of a bright green colour on the particles at the equivalent point. However, the colour change at the end point is not sharp when the titrating solutions have a dilution of the order of N/100.

Bromocresol green as adsorption indicator: Bromocresol green (Tetrabromo m-cresol sulphonphthalein) has been used as indicator in acid alkali titrations and shows a colour change from yellow to blue at the p_H range 4 to 5.6. A 0.2% solution of the dye is prepared in alcohol and two drops of this solution are used for every 10 ml of potassium thiocyanate solution. When the dilution of the titrating solutions is about N/10, the coagulation of silver thiocyanate occurs much earlier, but the particles remain colourless so long as thiocyanate ions are present in excess. At the equivalent point, the green colour of the suspension is discharged and the dye is transferred from the suspension phase on to the particles of the precipitate. However, if the titration is carried at out a p_H 4–5 instead of at 7, the supernatant suspension remains yellow and only at the equivalent point is the dye transferred with the development of a deep bluish green shade on the particles. Thus, in the p_H range of 4 to 5, the transference of the dye from the suspension phase to the precipitate is accompanied by a sharp transition in colour from yellow to bluish green and this sharp transition of colour renders the end point very sharp. However, if the p_H of the medium is lowered further to about 3, then the green colour developed on the particles is much lighter and the end point is no longer very sharp. The end point is not very sharp when the dilution of the titrating solutions is greater than about N/50.

Chlorophenol red as adsorption indicator: Chlorophenol red (Dichlorophenol sulphonphthalein) has been previously employed as an acid alkali indicator and shows a colour change from yellow to violet red in the p_H range of 4.6 to 7.0. When two drops of a 0.2% alcoholic solution of the dye are employed as indicator for 10 ml of a potassium thiocyanate solution and silver nitrate solution of nearly the same strength is run in, then the coagulation of silver thiocyanate begins quite early, but the particles remain colourless so long as thiocyanate ions are present in excess. Each drop of the silver nitrate solution produces a bluish tinge at the spot where it comes in contact with the red supernatant suspension and just at the equivalent point the red shade of the suspension is discharged with the development of a blue shade on the particles of the precipitate. However, the titration is not possible with chlorophenol red as adsorption indicator in acidic solutions and also when the dilution of the titrating solutions is greater than about N/50.

Tetraiodophenol sulphonphthalein as adsorption indicator: Tetraiodophenol sulphonphthalein (iodine analogue of bromophenol blue) has been used in acid alkali titrations and exhibits a colour change from yellow to blue in the p_H range of 3 to 4.8. A 0.2% solution of the dye is prepared in alcohol and 2 drops of this indicator solution are employed for every 10 ml of potassium thiocyanate solution. As silver nitrate solution (about N/10) is run in potassium thiocyanate (of about the same strength) with a few drops of the indicator, the coagulation of silver thiocyanate occurs much before and the dye also is transferred much earlier than the equivalent point. At the equivalent point, the colour of the supernatant suspension is discharged, but as is clear from the above behaviour of the indicator, the end point is not at all sharp. However, if the titration is carried out in presence of nitric acid (N/1000 to N/200), the supernatant suspension is yellow and the coagulation of silver thiocyanate begins quite early, but the coagulated particles remain colourless so long as thiocyanate ions are present in excess in the supernatant suspension. Just at the equivalent point, the particles of the precipitate develop a deep blue shade. The end point though occurring on the coagulated particles is very sharp and quite reversible. When the potassium thiocyanate and silver nitrate solutions are dilute (about N/100), no coagulation of the precipitate occurs and in the neutral medium, there is no sharp detectable colour change at the end point. However, the end point is very sharp in the presence of nitric acid (N/1000 to N/200) and consists in a change of colour of the suspension from bluish brown to deep blue at the equivalent point. Titrations can be carried out with this indicator upto a dilution of N/500 of thiocyanate and silver nitrate solutions. However, for sharp end points to occur, the p_H of the solution must be between 2 to 4.5. If the p_H of the solution is lower than 2, then a slight excess of silver nitrate is required. Thus, whereas with the most suitable indicator so far described 'bromophenol blue', titrations of thiocyanate ions are not possible at a p_H lower than 3 and in dilutions greater than N/250 and with the classical indicator fluorescein, thiocyanate ions cannot be titrated at a dilution greater than N/50 and the end point does not occur at all at a p_H lower than 7, the indicator under study — tetraiodophenol sulphonphthalein gives very sharp end points in the titration of thiocyanate ions as dilute as N/500 and at a p_H as low as 2.

Volume and Conc. of KCNS solution	Indicator	Volume and Conc. of $AgNO_3$ solution	Transition of colour	Remarks
10 ml of N/10 KCNS	Fluorescein	9.98 ml of N/10 $AgNO_3$	Yellow susp. → Pink ppt.	The end point though very sharp becomes indistinct at dilutions greater than N/50 and in acidic solutions.
10 ml of N/10 KCNS	Bromophenol blue	9.98 to 10.02 ml of N/10 $AgNO_3$	Violet susp. → Bluish green ppt.	The end point is very sharp. Titration possible at a p_H as low as 3 and dilution of N/250.
10 ml of N/10 KCNS	Dichlorofluorescein	9.98 ml of N/10 $AgNO_3$	Yellow susp. → Deep pink ppt.	End point sharper than with fluorescein and titrations possible upto a p_H as low as 4 and at dilution of N/100.
10 ml of N/10 KCNS + A drop of NH_4OH	Nitrazine yellow	10 ml of N/10 $AgNO_3$	Violet susp. → Green ppt.	Titration possible with sharp end points only in solutions made alkaline with a drop of dilute ammonia.
10 ml of N/10 KCNS + 2 to 4 ml N/500 HNO_3	Bromocresol green	9.98 ml of N/10 $AgNO_3$	Yellow susp. → Bluish green ppt.	End point is very sharp in p_H range 4 to 6. However titrations not possible at dilutions greater than N/50.
10 ml of N/10 KCNS	Chlorophenol red	10.00 ml of N/10 $AgNO_3$	Red susp. → Blue ppt.	End point is very sharp, but titrations not possible in acidic solutions.
10 ml of N/10 KCNS + N/100 HNO_3	Tetraiodophenolsulphophthalein	9.98 ml of N/10 $AgNO_3$	Yellow susp. → Blue ppt.	The end point is very sharp. Titrations can be carried out at p_H as low as 2 or even a little lower. Solutions as dilute as N/500 can be titrated.

My thanks are due to the U. P. GOVERNMENT RESEARCH GRANT COMMITTEE for a grant which partially met the cost of the above investigation.

References p. 42.

SUMMARY

1. A number of new adsorption indicators have been investigated for the titration of th cyanate ions against silver ions and the useful range of their applicability has been compar

2. Tetraiodophenol sulphonphthalein has been found to serve as a very sharp indicator and is applicable upto p_H as low as 2 and gives very well defined end points for dilutions as low as N/500.

RÉSUMÉ

1. Un certain nombre de nouveaux indicateurs d'adsorption ont été étudiés en vue de la titration de l'anion thiocyanique par l'argent et leurs avantages ont été comparés.

2. On a constaté que la tétraiodophénolsulfophtaléine est un excellent indicateur; elle peut être utilisée jusqu'à un p_H de 2 et son virage est encore très net pour des dilutions allant jusqu'à N/500.

ZUSAMMENFASSUNG

1. Es werden eine Anzahl neuer Adsorptionsondikatoren untersucht für die Titrierung von Thiocyanat-Ionen mittels Silber-Ionen, und die Reichweite ihrer Anwendbarkeit verglichen.

2. Tetrajodphenol-sulfophtalein ist als sehr scharfer Indikator befunden worden, welcher bis hinunter zu $p_H = 2$ anwendbar ist und sehr genaue Endpunkte angibt für Verdünnungen bis zu N/500.

REFERENCES

[1] MEHROTR , *Anal. Chim. Acta*, 3 (1949) 69.
[2] KOLTHOFF, LAUER, AND [illegible]. *J. Am. Chem. Soc.*, 51 (1929) 3273.

Received May 20th 1949

QUANTITATIVE DETERMINATION OF THIOUREA*

by

FELIX HAUROWITZ AND S. G. LISIE**

Department of Chemistry, Indiana University, Bloomington, Indiana (U.S.A.)

In the course of our work on proteins treated with ammonium thiocyanate and acetic anhydride[1, 2, 3] the need for a quantitative determination of thiourea arose. The reactions given by thiourea with copper salts and with iodine could not be employed for its quantitative determination in the presence of amino acids or peptides. A method based on the blue color given by thiourea and aquo ferricyanide was proposed by GROTE[4] and modified by CHESLEY[5] and by OLSON, ELY, AND REINEKE[6]. However, this reaction is also given by cysteine, cystine, thiocyanates and other sulfur compounds possibly present in hydrolysates of proteins treated with thiocyanates, so that it cannot be used for our purpose.

In our experiments we made use of an observation of R. KITAMURA[7] who had found that thiourea is quantitatively oxidized to urea by alkaline solutions of hydrogen peroxide. We determined the urea formed by means of urease.

PRINCIPLE

Thiourea is oxidized to urea by alkaline solutions of hydrogen peroxide, and the urea formed is converted to ammonia by the action of urease; the ammonia evolved is absorbed by hydrochloric acid and the excess of the acid titrated with NaOH solution.

This method is based on the fact that urea is resistent to alkaline solutions of hydrogen peroxide, so that no ammonia is formed and lost during the action of the peroxide on thiourea. If, however, the thiourea solution contains, proteins of products of protein hydrolysis, ammonia is formed. This ammonia has to be removed before the addition of urease. If urea, in addition to thiourea, is present in the solution to be examined, the urea content is determined by urease in a

---

* This work was supported by a grant from the Research Fund of Indiana University.

** The work described in this paper was begun by the senior author with Mrs S. G. LISIE D.Sc., in the *Department of Biological Chemistry, University of Istanbul (Turkey)* and continued in the *Department of Chemistry, Indiana University, Bloomington, Indiana*. The technical assistance of Miss VERONICA ROACH is gratefully acknowledged.

References p. 49.

blank run without hydrogen peroxide; the urea value obtained is subtracted from the total urea found after treatment with hydrogen peroxide.

APPARATUS

Conway units[8, 9] were used as reaction vessels, so that oxidation, aeration, action of urease and distillation were carried out in the same vessel, no transfer of solutions being necessary.

Desiccator. The perforated porcelain plate served to carry the Conway units. A porcelain dish containing 5–10 N sulfuric acid was placed in the lower chamber.

Pipettes to deliver 0.1, 0.2, 0.5, 1.0 and 2.0 ml.

Microburette to deliver 0.2 ml, calibrated to microliters (0.001 ml).

REAGENTS

8% sodium hydroxide solution

N hydrochloric acid

6% hydrogen peroxide solution

0.4% solution of bromothymol blue

0.005 N HCl-indicator solution. 33 mg bromocresol green and 66 mg methyl red are dissolved in 100 ml 95% ethanol. One ml of this solution and exactly 5.0 ml 0.1 N HCl are mixed in a volumetric flask and diluted to 100.0 ml with carbon dioxide-free water.

Catalase solution. Small amounts of oxalated beef blood were centrifuged, the red cells washed on the centrifuge three times with 10 volumes of 0.9% NaCl solution and dissolved in water, so that the volume of the hemolyzate was 20–30 times that of the blood used. 0.2 ml of this hemolyzate gave no measurable amount of ammonia when treated with urease. The hemolyzate was stored in a deep-freeze unit.

Urease solution. Solid urease was prepared from Jack bean meal according to VAN SLYKE AND CULLEN[10]. 80 mg dry urease were dissolved in 10 ml 0.04 M phosphate buffer solution p_H 7.1. The solution was made up daily.

Saturated potassium carbonate solution

Dilute potassium carbonate solution. Prepared by mixing 2 volumes of the saturated solution with one volume water.

0.1 or 0.05 N NaOH in carbon dioxide-free water (for titration).

0.0025 M urea solution containing 0.15 mg urea per ml.

PROCEDURE

Place 1.0 ml of the solution to be tested for thiourea into the outer compartment of a Conway unit. Add 0.5 ml 8% NaOH solution and 0.2 ml 3% or 6% hydrogen peroxide. Mix. After 10 minutes repeat the addition of hydrogen peroxide.

References p. 49.

If the thiourea solution contains substances forming ammonia with the alkaline peroxide, place the Conway units in desiccator and leave there over night for absorption of the ammonia by sulfuric acid. If a more rapid result is wanted use a desiccator with a vacuum connection, reduce the pressure to approximately 160 mm Hg and keep the Conway units in the desiccator for 2 hours. If the pressure is too low, material may be lost by the vigorous formation of gas bubbles.

Place 0.04 ml bromothymol blue solution in the outer compartment of the Conway unit. Neutralize the alkaline solution in the outer compartment by adding N HCl until the blue colour turns green. If the volume of the alkaline solution is too small, owing to evaporation, add 0.5 ml water previous to neutralization. Place exactly 2.0 ml of the acid-indicator solution in the central compartment of the Conway unit. Add 0.1 ml of the catalase preparation to the outer compartment and mix. Repeat after 5 minutes if necessary. Smear the glass cover of the Conway unit with a thin film of dilute potassium carbonate solution and place on unit. Slide cover aside and cautiously add 0.5 ml urease solution. Replace cover and mix the solutions in outer chamber. Cover the unit and set it aside for 2 hours. Titrate the excess of acid in the central chamber with 0.1 N NaOH from the microburette.

Controls are run in exactly the same manner: *a*, with 1 ml urea solution, *b* and *c* with water instead of the thiourea solution, and *c* without urease (see Table III). The first control experiment served as a test for the activity of the urease solution, the second control experiment was employed to detect nonspecific evolution of ammonia by the urease solution, while the third control test permitted the detection of reagent contamination with ammonia. The difference between the volumes of NaOH solution used for the test and for the control *b* is recorded in Table I-III as volumes of 0.1 N HCl neutralized by ammonia. The volume is indicated in microliters. Each microliter of 0.1 N ammonia is equivalent to 3.0 microgram (0.003 mg) urea or to 3.8 microgram (0.0038 mg) of thiourea, respectively.

Example. 54 microliter (0.054 ml) 0.1 N NaOH were consumed. Since 2 ml of the 0.005 N hydrochloric acid are equivalent to 100 microliter of 0.1 N acid, the amount of ammonia formed was equivalent to 100 — 54 = 46 microliter N HCl, *i.e.*, 0.138 mg of urea or 0.175 mg thiourea.

In some of the experiments the amounts of all reagents were reduced by one half and 0.05 N NaOH was used for the titration.

EXPERIMENTAL

Oxidation of thiourea by hydrogen peroxide

Table I shows that at least 10 molecules of hydrogen peroxide are necessary for the quantitative conversion of thiourea to urea. When the N NaOH was replaced by 0.1 N NaOH only 62–85% of the theoretical amount of urea were recovered. On the other hand the results were not impaired by evaporation of the alkaline solution to higher concentrations.

TABLE I

RECOVERY OF UREA FROM THIOUREA

Each of the Conway units contained 0.304 mg (0.004 millimole) thiourea dissolved in 0.2 ml N NaOH, and 0.4 ml hydrogen peroxide

Concentration of hydrogen peroxide %	0.1 N HCl neutralized by ammonia formed µl	Urea found mg	Recovery %
0.24	11.5	0.0345	14
0.48	15	0.045	19
1.20	63	0.189	79
2.40	77	0.231	96
4.80	78	0.234	97
9.60	76.5	0.229	96

Determination of Thiourea in the Presence of Protein and of Urea

5 gram casein was dissolved in 100 ml N NaOH solution by keeping the mixture at 37° C. To 18 ml of the alkaline solution 2 ml of a 0.2% thiourea solution (A and C) or 2 ml water (B and D) were added. The solutions A and B were prepared simultaneously, the solutions C and D, at another time, likewise simultaneously. By the action of alkali on casein small amounts of urea were formed in these solutions. The same amount of urea was found in solution C, containing thiourea, as in D, free of thiourea if the treatment of C with hydrogen peroxide was omitted.

The fourth column of Table II shows the volume of 0.1 N HCl neutralized by the ammonia formed, in two parallel experiments. An average of these two values was used for the calculation of urea recorded in the fifth column of Table II. In order to calculate thiourea we subtracted the urea value found in the analogous experiment B or D from the total urea values found in A or C, respectively, and multiplied by 1.27, *i.e.*, the ratio of the molecular weights thiourea/urea. *E.g.*, for treatment of solution A with 3% hydrogen peroxide we obtained $(0.220-0.075) \cdot 1.27 = 0.184$ mg thiourea. According to Table II the recovery of thiourea added to the casein solutions varied from 92 to 102%. The result did not depend noticeably on the concentration of the hydrogen peroxide used, provided it was not lower than 3%.

Determination of Thiourea in Blood Serum

These analyses were undertaken with a view to the great clinical importance of thiourea and its derivatives, used extensively in the treatment of hyperthyroidism. Serum A (Table III) was a mixture of 18 ml beef serum with 2 ml water containing 4 mg thiourea. Serum B was obtained by mixing 18 ml serum with 2 ml pure water. The urea content of serum B was 0.16 mg per milliliter.

TABLE II

DETERMINATION OF UREA AND THIOUREA IN ALKALINE CASEIN SOLUTIONS A AND C (CONTAINING 20 mg% THIOUREA) AND B AND D (FREE OF THIOUREA)

Solution		Concentration of hydrogen peroxide	0.1 N HCl neutralized by ammonia	Total urea found	Thiourea found	Recovery
Designation	Vol. ml	%	µl	mg	mg	%
A	1.0	10	73, 74	0.220	0.196	96
B	1.0	10	22, 22	0.066	—	—
A	1.0	6	73, 75	0.222	0.185	92.5
B	1.0	6	28, 23	0.076	—	—
A	1.0	3	76, 71	0.220	0.184	92
B	1.0	3	21, 29	0.075	—	—
C	0.5	10	36, —	0.108	0.102	102
D	0.5	10	9, 10	0.0285	—	—
C	0.5	3	36, 34	0.105	0.105	97
D	0.5	3	10,5, 10	0.031	—	—
C	0.5	1	32, 32.5	0.097	0.087	87
D	0.5	1	10, 9	0.0285	—	—
C	0.5	0	10.5, 9.5	0.030	—	—
D	0.5	0	9, 8	0.026	—	—

TABLE III

DETERMINATION OF UREA AND THIOUREA IN BLOOD SERUM

Serum A ml	Serum B ml	0.005 N HCl used ml	0.1 N NaOH consumed µl	0.1 N HCl neutralized by ammonia µl	Total urea found mg	Urea from thiourea mg	Thiourea calc. mg	Recovery %
1.0	0	3.0	50	99	0.297	0.138	0.175	87.5
1.0	0	3.0	47	102	0.306	0.147	0.186	93
0.6	0.4	2.0	18	81	0.243	0.084	0.106	89
0.6	0.4	2.0	15	84	0.252	0.093	0.118	98
0.3	0.7	2.0	33	66	0.198	0.039	0.049	82
0.3	0.7	2.0	30	69	0.207	0.048	0.061	102
0	1.0	2.0	47	52	0.156	—	—	—
0	1.0	2.0	45	54	0.162	—	—	—
Controls:								
(a) urea-0.15 mg		2.0	50	49	0.147	—	—	98
(b) water		2.0	98.5	0.5	—	—	—	—
(c) water		2.0	99	—	—	—	—	—

References p. 49.

The procedure applied to the serum was the same as that described above but 3% hydrogen peroxide was used instead of the 6% solution. In the first two experiments recorded in Table III, 3 ml 0.005 N HCl instead of 2 ml were placed in the central chamber of the Conway units owing to the higher amount of thiourea in these two experiments.

According to Table III approximately 90% of the thiourea added was recovered. It is an advantage of our procedure that deproteinization is not required. In some experiments we deproteinized blood serum with tungstate and sulfuric acid[12] and determined thiourea in the protein-free filtrate. Owing to the large volume of the filtrates these had to be evaporated in vacuo before being placed in the Conway units. Therefore, we abandoned this method. It may be preferable, however, when ammonia is determined by aeration in test tubes according to VAN SLYKE AND CULLEN[10, 13].

Specificity of the Method and Interference by Other Substances

The method outlined in the preceding sections is based on the conversion of thiourea into urea. Hence, no interference is possible by most of the sulfur compounds which give intensive colour reactions with GROTE's thiourea reagent[4]. This was confirmed by control experiments, in which cystine, cysteine, glutathione, ammonium thiocyanate or sodium hyposulfite were treated with alkaline hydrogen peroxide. No urea was produced.

Formation of urea was observed, however, when thiourea, derivatives were treated with alkaline hydrogen peroxide solutions. Thus, we obtained urea from the following substances: 2-thiohydantoin $\overline{\mathrm{NH.CS.NH.CO.C}}\mathrm{HR}$ (R = H), 5-methyl-2-thiohydantoin (R = CH_3), 5-(p-hydroxybenzyl)-2-thiohydantoin (R = $-CH_2.C_6H_4.OH$), and thiouracil. The yield of urea was 0.2–0.5 mole per mole of thiourea derivative. Accordingly, the method cannot be used for the quantitative determination of thiourea in the presence of thiourea derivatives.

SUMMARY

Thiourea treated with alkaline solutions of hydrogen peroxide is converted to urea and the latter determined by means of urease. A procedure for the quantitative determination of thiourea in the presence of proteins and of urea is described. By this method thiourea can be determined in blood serum. The only substances found to interfere with the results were thiourea derivatives.

RÉSUMÉ

La thiourée est transformée quantitativement en urée par traitement avec des solutions alcalines de H_2O_2. L'urée formée est déterminée en utilisant l'action de l'uréase. Par cette méthode la thiourée a été déterminée quantitativement dans des solutions contenant des protéines et de l'urée, et aussi dans le sang. Les seules substances, qui affectent les résultats analytiques, sont des dérivés de la thiourée, qui fournissent une certaine quantité d'urée sous l'action du peroxyde d'hydrogène.

References p. 49.

ZUSAMMENFASSUNG

Durch Behandlung mit Wasserstoffperoxyd wird Thioharnstoff in Harnstoff überführt und der letztere mit Urease bestimmt. Ein Verfahren zur Bestimmung von Thioharnstoff in Gegenwart von Eiweiss und Harnstoff wird angegeben. Thioharnstoff kann auf diese Weise im Blut bestimmt werden. Die Bestimmung wird nur durch Thioharnstoffderivate gestört.

REFERENCES

[1] F. HAUROWITZ, *Abstracts XVII. Internat. Physiol. Congress*, (1947) p. 79.
[2] F. HAUROWITZ, SH. TEKMAN, S. LISIE, AND F. BURSA, *Abstracts, 112th meeting Am. Chem. Soc.*, (1947) 29 C.
[3] F. HAUROWITZ AND M. VARDAR, *Compt. rend. ann. et arch. soc. turq. sci. phys. et nat.*, 11 (1944) 33.
[4] I. W. GROTE, *J. Biol. Chem.*, 93 (1931) 25.
[5] L. C. CHESLEY, *J. Biol. Chem.*, 152 (1944) 571.
[6] K. OLSON, R. ELY, AND E. REINEKE, *J. Biol. Chem.*, 169 (1947) 681.
[7] R. KITAMURA, *J. Pharm. Soc. Japan*, 55 (1935) 300.
[8] E. CONWAY, *Biochem. J.*, 29 (1935) 2755.
[9] K. STEINITZ, *J. Lab. Clin. Med.*, 25 (1939) 288.
[10] D. VAN SLYKE AND G. E. CULLEN, *J. Biol. Chem.*, 19 (1914) 211.
[11] J. B. SUMNER AND G. F. SOMERS, *Chemistry and Methods of Enzymes*, Academ icPress, New York, (1947) p. 37.
[12] O. FOLIN AND H. WU, *J. Biol. Chem.*, 38 (1919) 81.
[13] D. VAN SLYKE AND G. E. CULLEN, *J. Biol. Chem.*, 24 (1916) 117.

Received August 19th, 1949

SUR LA THERMOGRAVIMÉTRIE DES PRÉCIPITÉS ANALYTIQUES

XXIX. DOSAGE DU SILICIUM*

par

Mme THÉRÈSE DUPUIS et CLÉMENT DUVAL

Laboratoire de Chimie B. Sorbonne, Paris (France)

On dose pondéralement le silicium sous forme de silice, de silicofluorure de potassium et de silicomolybdates divers (avec l'oxine, l'hexaméthylène-tétramine, le pyramidon, la pyridine). L'interprétation des courbes de thermolyse réalisées avec la thermobalance de Chevenard a conduit aux faits suivants.

A. PESÉE EN SILICE

1. *Silice gélatineuse, après triple insolubilisation.* Dans le cas général, on constate (Fig. 1) que la plus grande partie de l'eau retenue est évacuée à 160° où la courbe présente une brisure subite. Les dernières traces d'eau et d'acide chlorhydrique partent alors très lentement de 160° à 358°. Après quoi, on observe un palier bien horizontal jusqu'au-delà de 1.000°, s'il n'y a pas de fer résiduel. Dans l'exemple de la figure, le poids initial de silice gélatineuse était 474.02 mg à 15°; à 160°, il n'était plus que 45.10 mg et à 358°, ce poids tomba à 44.02 mg (nombre théorique).

2. *Silice gélatineuse avec addition de gélatine.* La solution à analyser fut traitée à 60° par le sol de gélatine à 0.25%, d'après W. Stross[1]. La courbe inscrite n'est pas reproduite; elle est identique à la précédente, mais le poids constant n'est atteint pour la silice qu'à 505°.

3. *Silice gélatineuse avec addition de chlorure d'aluminium.* Le mode opératoire suivi est celui de Shinkai[2]; il consiste à peser un mélange d'alumine et de silice floculées l'une par l'autre. La courbe tracée est encore la même que celle de la Fig. 1 avec poids constant atteint à 475°.

Si au cours de ces trois expériences, on introduit dans le produit à doser, la moindre trace de fer ou si l'acide chlorhydrique en apporte, les courbes correspondantes se relèvent à 675° et l'oxydation du fer ne s'achève guère qu'à 950°. Nous avons déjà rencontré des faits semblables dans l'étude de la gravimétrie du gallium.

---

* Pour XXVIII, voir Th. Dupuis, J. Besson, et Cl. Duval, *Anal. Chim. Acta*, 3 (1949) 599.

Bibliographie p. 54.

B. PESÉE EN SILICOFLUORURE DE POTASSIUM

La Fig. 2 indique que ce corps est anhydre entre 60° et 410°, le lavage ayant été terminé avec l'éthanol et le chauffage s'effectuant en creuset de platine. Au-dessus de cette température, la dissociation s'effectue graduellement; voici, en chauffage rapide (1000 ° en 2 heures) quelques chiffres relevés sur l'une des courbes tracées, pour 239.40 mg de silicofluorure de potassium sec et exprimant la marche de la dissociation, tout à fait comparable à celle du borofluorure de potassium:

températures	410°	542°	719°	813°	906°
pertes	0	2.0	5.2	13.2	35.9 mg

C. PESÉE EN SILICOMOLYBDATE D'OXINIUM

Suivant la technique de VOLINETZ ou de BRABSON *et al.*[3], nous avons obtenu un silicomolybdate, déjà étudié par l'un de nous[4], dans un travail général sur la volatilité de l'anhydride molybdique. Le précipité abandonne partiellement son humidité jusque vers 155° (Fig. 3) et conserve un poids à peu près constant entre 160° et 200° où il répond à la formule

$$SiO_2.12MoO_3.(C_9H_8ON)_4.2H_2O$$

De 200 à 225°, il perd par molécule de précipité, la valeur de 2 molécules d'eau et le plateau s'étendant de 225 à 250° s'accorde assez bien avec la constitution

$$SiO_2.12\ MoO_3.4\ C_9H_8ON,$$

mais, tout aussitôt, l'oxine se dissocie; le charbon restant réduit une partie du molybdène, comme l'accuse le minimum à 488°. Le palier horizontal allant de 593 à 813° s'accorde bien avec l'existence du système $SiO_2.12\ MoO_3$. Au-dessus de 813°, l'anhydride molybdique se sublime rapidement. Nous retrouverons une allure analogue dans la courbe de destruction du phosphomolybdate d'ammonium.

D. PESÉE EN SILICOMOLYBDATE D'HEXAMÉTHYLÈNE-TÉTRAMINE

Le précipité de formule

$$[Si(Mo_2O_7)_6]H_4\ (C_6H_{13}N_4)_4.4\ H_2O$$

est obtenu suivant la méthode donnée par l'un de nous[5]. La courbe de thermolyse a une allure qui dépend beaucoup de la vitesse de chauffage. Celle qui est reproduite (Fig. 4) est relative à une montée à 1000° en 2 heures.

Jusqu'à 80°, le précipité perd son eau de lavage et 4 molécules d'eau de constitution. De 80 à 150°, s'étend un palier horizontal correspondant au système

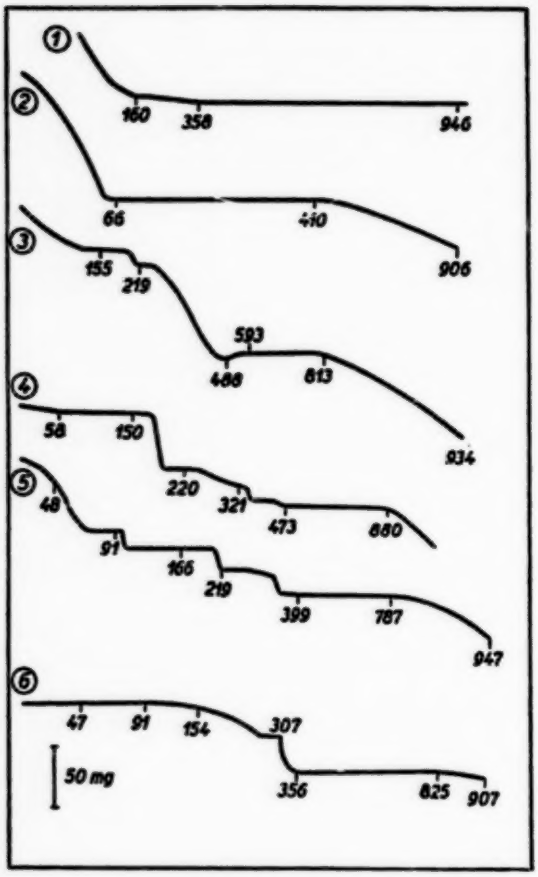
$$SiO_2.12\ MoO_3.4C_6H_{12}N_4.4H_2O = 2420$$

et convenable pour le dosage automatique (facteur pour Si: 0.0115).

Bibliographie p. 54.

A 167° en chauffage rapide (à 238° en chauffage lent) l'hexaméthylène-tétramine s'élimine sauf un dépôt assez important de charbon qui ne commence pas à disparaître avant 220°. Le palier relatif au système $SiO_2.12\ MoO_3$ s'étend de 473 à 840°. L'un de nous[5] recommandait de ne pas dépasser 600°; la crainte d'obtenir des pertes dès cette température était donc sans objet. Ce nouveau palier peut aussi servir pour le dosage automatique (facteur pour SiO_2: 0.0335).

Remarquons au passage que si l'on prépare, comme l'un de nous[4] l'a montré, un mélange synthétique intime de composition $SiO_2.12\ MoO_3$, la perte d'anhydride molybdique s'observe dès 761°.



Courbes de pyrolyse des dérivés du silicium. Fig. 1. Silice gélatineuse, après triple insolubilisation; Fig. 2. Silicofluorure de potassium; Fig. 3. Silicomolybdate d'oxinium; Fig. 4. Silicomolybdate d'hexaméthylène-tétramine; Fig. 5. Silicomolybdate de pyramidon; Fig. 6. Silicomolybdate de pyridinium

E. SILICOMOLYBDATE DE PYRAMIDON

Le mode opératoire suivi est celui de E. J. King et J. L. Watson[6] qui hésitent, ainsi que Hecht et Donau[7] sur la formule brute du précipité.

La courbe tracée (Fig. 5) accuse l'apparition d'un corps sec de 80 à 100°, s'accordant assez bien avec

$$SiO_2.12\ MoO_3.3C_{13}H_{17}N_3O.4H_2O = 2553$$

qui conduit au facteur analytique 0.0109 pour le silicium.

Vers 230°, il ne reste plus guère que du charbon dont nous retrouvons la courbe habituelle de destruction avec effondrement de la structure cristalline à 280°. Le troisième palier relatif à l'ensemble $SiO_2.12\ MoO_3$ s'étend de 399 à 787°; puis, on observe la volatilisation de l'anhydride molybdique.

La précipitation du silicomolybdate avec l'antipyrine ne nous a pas conduit à une courbe aussi clairement interprétable que la précédente.

Bibliographie p. 54.

F. PESÉE EN SILICOMOLYBDATE DE PYRIDINIUM

Suivant le mode opératoire de A. K. BABKO[8], on obtient un complexe de même type que ceux formés avec l'oxine et l'hexaméthylène tétramine:

$$SiO_2.12\,MoO_3.4\,C_5H_5N.6\,H_2O \text{ ou}$$
$$[Si(Mo_2O_7)_6]H_8(C_5H_5N)_4.2\,H_2O = 2212.$$

Le poids moléculaire lu sur le graphique est 2211.

Le palier correspondant à ce complexe (Fig. 6) s'étend jusqu'à 100° et convient pour le dosage automatique avec un facteur analytique de 0.0126 pour le silicium.

Le palier relatif à l'ensemble $SiO_2.12\,MoO_3$ s'étend de 370 à 825°.

Sur la partie du graphique comprise entre 100 et 370°, on peut dire que jusqu'à 307° partent les six molécules d'eau et une molécule de pyridine; les trois autres molécules sont beaucoup plus solidement attachées et partent rapidement de 307 à 370°. Ces faits démontrent une fois de plus que les silicomolybdates ont des formules encore plus complexes que celles que nous leur attribuons.

Le tableau suivant donne les températures convenables pour le chauffage des précipités proposés pour le dosage du silicium; les astérisques indiquent les méthodes de dosage automatique que nous proposons

Réactif précipitant	Forme de dosage	Limites de température
Acide chlorhydrique	SiO_2	> 358°
Gélatine	SiO_2	> 505°
Chlorure d'aluminium	$SiO_2 + Al_2O_3$	> 475°
Fluorure de potassium	SiF_6K_2	60–410°
*Oxine Ox	$SiO_2.12\,MoO_3.4\,Ox.2H_2O$	160–200°
*Oxine Ox	$SiO_2.12\,MoO_3$	593–813°
*Hexaméthylène-tétramine Hex	$SiO_2.12\,MoO_3.4\,Hex.4H_2O$	80–150°
*Hexaméthylène-tétramine Hex	$SiO_2.12\,MoO_3$	473–840°
*Pyramidon Pyr	$SiO_2.12\,MoO_3.Pyr_3.4\,H_2O$	80–100°
*Pyramidon Pyr	$SiO_2.12\,MoO_3$	399–787°
*Pyridine Py	$[Si(Mo_2O_7)_6]H_8Py_4.2\,H_2O$	< 100°
*Pyridine Py	$SiO_2.12\,MoO_3$	370–825°

RÉSUMÉ

Les auteurs précisent les domaines de température où il faut porter les précipités de silice, de silicofluorure de potassium et de silicomolybdates de quatre bases organiques; ils retiennent huit méthodes de dosage automatique.

SUMMARY

The authors have determined the temperature-limits within which the precipitates of silica, potassium silicofluoride, and the silicomolybdates of four organic bases can be obtained. They have retained eight methods for the automatic determination of silicon.

Bibliographie p. 54.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Verfasser stellen die Temperaturgrenzen fest, innerhalb welcher die Niederschläge von Kieselsäure, Kaliumsilicofluorid und die Silicomolybdate von vier organischen Basen gehalten werden sollen; sie halten acht Methoden für die automatische Silicium-Bestimmung fest.

BIBLIOGRAPHIE

[1] W. Stross, *Metallurgia*, 38 (1948) 63.
[2] S. Shinkai, *J. Soc. Chem., Ind. Japan*, 46 (1943) 234; C. A., 42 (1948) 6271.
[3] M. I. Volinetz, *C. A.*, 30 (1936) 7497; J. A. Brabson, H. C. Mattraw, G. E. Maxwell, A. Darrow, et M. F. Needham, *Anal. Chemi.*, 20 (1948) 504.
[4] T. Dupuis, *Compt. rend.*, 228 (1949) 841.
[5] Cl. Duval, *Anal. Chim. Acta*, 1 (1947) 33.
[6] E. J. King et J. L. Watson, *Mikrochemie*, 20 (1936) 49.
[7] F. Hecht et J. Donau, *Mikrogewichtsanalyse*, Wien 1940, p. 244.
[8] A. K. Babko, *J. Applied Chem. USSR*, 10 (1937) 374; *C. A.*, 31 (1937) 4618.

Reçu le 10 mai 1949

SUR LA THERMOGRAVIMÉTRIE DES PRÉCIPITÉS ANALYTIQUES

XXX. DOSAGE DU BORE*

par

CLÉMENT DUVAL

Laboratoire de Chimie B, Sorbonne, Paris (France)

Les dosages gravimétriques habituels du bore comportent la pesée de l'acide borique, des systèmes anhydride borique-chaux, tungstate de sodium, phosphate d'ammonium, des borates de calcium et de baryum, des borofluorures de potassium et de nitron. Examinons les courbes de thermolyse de ces systèmes.

A. PESÉE EN ACIDE ORTHOBORIQUE SEUL

On sait, d'après PARTHEIL ET ROSE[1] et divers autres que l'acide borique peut être extrait avec l'éther et pesé comme tel, à froid, après maintien dans un dessicateur à acide sulfurique.

L'acide borique $B(OH)_3$ se maintient avec cette formule jusqu'à 55° (Fig. 1). Il est intéressant d'étudier toute sa courbe de déshydratation qui, nulle part, ne met en évidence l'acide pyroborique $B_4O_7H_2$; par contre, entre 135°5 et 168°, nous voyons un palier horizontal, domaine d'existence de l'acide métaborique BO_2H.

Il en résulte un moyen simple pour isoler celui-ci à l'état de pureté; il lui correspond sur le graphique un poids moléculaire de 43.8 (calculé: 43.828). Au-dessus de 168°, il se déshydrate régulièrement et, à 443°, commence le palier parfaitement horizontal de l'anhydride borique B_2O_3.

B. PROCÉDÉS PAR DISTILLATION

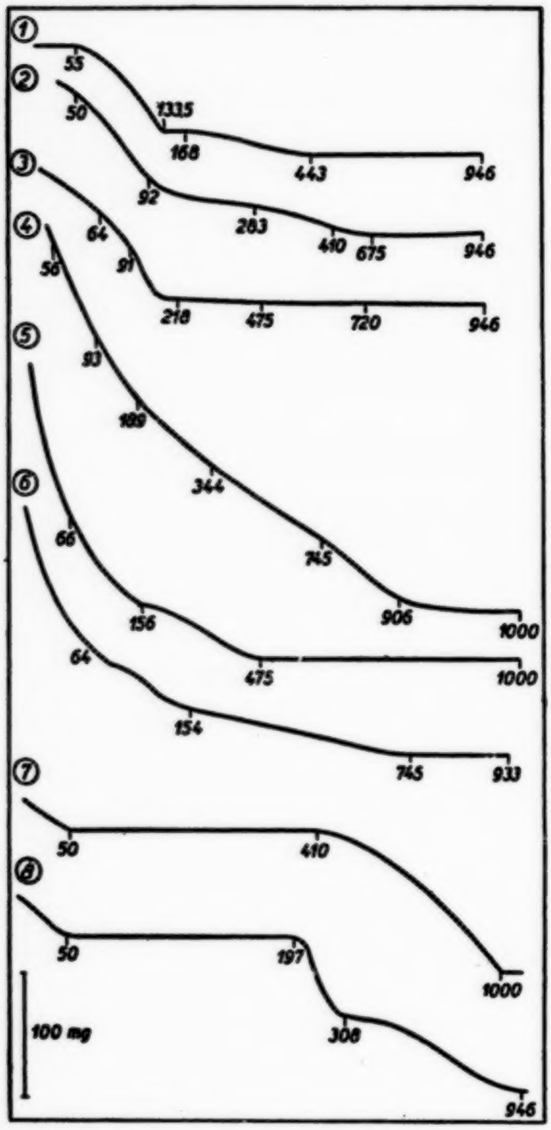
L'acide borique provenant de la saponification du borate de méthyle est habituellement chauffé en présence d'un excès de chaux ou de tungstate de sodium ou encore, de phosphate d'ammonium.

Dans le premier cas (procédé GOOCH[2]), on observe sur la courbe (Fig. 2) que le palier correspondant à l'acide métaborique a disparu; jusqu'à 92° s'échappe l'eau de mouillage et de 92 à 685° part l'eau de constitution; au-dessus de cette température, il reste le métaborate de calcium $(BO_2)_2Ca$ et l'excès de chaux vive. Pratiquement, on chauffe beaucoup trop haut pour être sûr d'obtenir un poids constant; on voit aussi sur cette courbe qu'il n'y a pas trace de carbonatation pour la chaux, sinon, on aurait une brisure vers 813°, traduisant la dissociation du carbonate de calcium.

---

* Pour XXIX, voir TH. DUPUIS ET CL. DUVAL, *Anal. chim. Acta*, 4 (1949) 51.

Bibliographie p. 58.



Courbes de pyrolyse des dérivés du bore: Fig. 1. Acide orthoborique; Fig. 2. Idem en présence de chaux; Fig. 3. Idem en présence de tungstate de sodium; Fig. 4. Idem en présence de phosphate d'ammonium; Fig. 5. Borate de calcium; Fig. 6. Borate de baryum; Fig. 7. Borofluorure de potassium; Fig. 8. Borofluorure de nitron

Dans le second cas, proposé par Ashman[3], on voit sur la courbe (Fig. 3) que le poids constant est obtenu beaucoup plus bas, en présence de tungstate de sodium approximativement entre 450 et 455°.

Dans le troisième cas, l'acide borique libéré de son ester est chauffé en présence de phosphate diammonique (Ashman[3]). Il est beaucoup plus difficile alors d'obtenir un poids constant pour le soit-disant phosphate de bore PO_4B. Il faut maintenir le creuset au moins pendant une heure à 1000°; les dernières traces d'eau retenues par le pyrophosphate formé entre 946 et 1000° ne partent que lentement. (Les expériences d'absorption infrarouges effectuées avec J. Lecomte dans la région comprise entre 6 et 18 microns ont montré que le sel apparu n'était pas un orthophosphate et que la formule PO_4B ainsi que les analogies qu'on en a déduites étaient très douteuses) (Fig. 4).

C. PESÉE EN BORATE DE CALCIUM

Le mode opératoire est celui de Ditte[4]. La courbe de la Fig. 5 accuse un poids constant dès 475° pour le métaborate de calcium formé par ce procédé.

Bibliographie p. 58.

D. PESÉE EN BORATE DE BARYUM

La précipitation se fait en milieu alcoolique avec une solution saturée de baryte, d'après **Berg**[5]; la courbe tracée est analogue à la précédente; le poids constant pour le métaborate n'est obtenu qu'à 745° (Fig. 6).

Les borates des autres métaux (Ag, Cd ...) qui ont été proposés pour la gravimétrie ont été laissés de côté en raison de leur solubilité relative et de leur traitement difficile.

E. PESÉE EN BOROFLUORURE DE POTASSIUM

Nous avons appliqué la méthode bien connue de **Berzelius**, en suivant le mode opératoire de **Stromeyer**[6]. Le sel BF_4K est remarquablement stable jusqu'à 410° (Fig. 7); il se dissocie alors régulièrement, et, à 980°, on ne trouve plus dans le creuset que du fluorure de potassium.

F. PESÉE EN BOROFLUORURE DE NITRON

La marche suivie est celle de **Berchovich et Kulyashev**[7]; la courbe de la Fig. 8 indique que ce procédé peut servir à faire le dosage automatique du bore, car elle présente un palier rigoureusement horizontal allant de 50 à 197° correspondant au borofluorure; celui-ci se détruit alors progressivement avec changement de direction vers 300° et vers 400°. Le résidu, à poids constant, formé au-delà de 980°, est de l'anhydride borique, apparu par suite d'une réaction d'hydrolyse; une partie du bore s'est dégagée à l'état de fluorure.

En définitive, on peut dresser le tableau suivant pour les températures limites de calcination des précipités manipulés au cours du dosage pondéral du bore:

Acide borique isolé.	$< 55°$
Acide borique + chaux	$> 685°$
Acide borique + tungstate	$> 455°$
Acide borique + phosphate. . . .	$> 1000°$
Borate de calcium	$> 475°$
Borate de baryum	$> 745°$
Borofluorure de potassium	$< 410°$
Borofluorure de nitron	50–197°

RÉSUMÉ

A l'aide de la thermobalance de **Chevenard**, l'auteur a tracé les courbes de thermolyse des divers systèmes utilisés pour doser le bore par gravimétrie; le borofluorure de nitron peut convenir pour la méthode d'analyse automatique décrite par l'auteur.

SUMMARY

The author has traced the thermoanalysis curves of the different systems used for the gravimetric determination of boron, by means of the **Chevenard** thermobalance. Nitron borofluoride is suitable for the method of automatic analysis described by the author.

Bibliographie p. 58.

ZUSAMMENFASSUNG

Mit Hilfe der Chevenard'schen Thermowage hat der Verfasser die Thermolyse-Kurven der verschiedenen Systeme festgelegt, welche für die gravimetrische Bor-Bestimmung verwendet werden. Das Nitron-Borfluorid ist geeignet für die vom Verfasser beschriebene automatische Bestimmungsmethode.

BIBLIOGRAPHIE

[1] A. Partheil et J. Rose, *Ber.*, 34 (1901) 3611.
[2] F. A. Gooch, *Am. Chem., J.* 9 (1887) 23; *Chem. News*, 55 (1887) 7.
[3] C. Ashman Jr, *J. Soc. Chem. Ind.*, (1916) 1263.
[4] A. Ditte, *Compt. rend.*, 80 (1875) 490 et 561; *Ann. chim. phys.*, 4 (1875) 549.
[5] P. Berg, *Z. anal. Chem.*, 16 (1877) 25.
[6] A. Stromeyer, *Lieb. Ann.*, 100 (1856) 82.
[7] V. L. Berkovich et Y. V. Kulyashev, *J. Applied Chem. USSR*, 10 (1937) 192; *C. A.*, 31 (1937) 4921.

Reçu le 10 mai 1949

SUR LA RADIOIONOGRAPHIE
ÉTUDE DE LA SPÉCIFICITÉ DES ÉCHANGEURS D'IONS
SÉPARATION LANTHANE-YTTRIUM

par

YANG JENG-TSONG

Institut du Radium, Paris (France)

Ayant le désir d'étudier quelques problèmes d'ionographie à l'aide de la radioactivité artificielle, nous avons, tout d'abord, étudié les propriétés du matériel employé, c'est-à-dire des résines françaises CP et ADMB (ACFI) qui nous ont été fournies par la SOCIÉTÉ AUXILIAIRE DES CHEMINS DE FER, que nous tenons à remercier bien vivement, puis nous avons utilisé ces mêmes résines dans la séparation par ionographie des ions yttrium et lanthane.

I. TRAITEMENT DES RÉSINES EN VUE DE LES PRÉPARER A ADSORBER DES CATIONS ET DES ANIONS

Toutes les résines employées dans ce travail ont été préparées de la manière suivante:

1. *Résine pour l'adsorption des cations:* on remplit de résine C.P. (ACFI) un tube de Pyrex de 3 cm de diamètre et 50 cm de long. Cette résine est tout d'abord lavée par de l'eau distillée, afin que des bulles d'air ne restent pas entre les grains qui la composent. Elle est ensuite traitée par 1 litre d'acide chlorhydrique à 6%, que l'on fait couler de haut en bas du tube avec une vitesse d'écoulement de l'ordre de 25 ml/min. Afin d'enlever l'acide chlorhydrique en excès, on lave avec environ 6 litres d'eau distillée, c'est-à-dire jusqu'à ce que le liquide qui a traversé la résine soit neutre à l'héliantine.

La résine est alors extraite du tube de Pyrex, séchée d'abord sur büchner et enfin à l'étuve à une température de 50° C. 1 ml de cette résine, que nous désignerons par le symbole Rc (résine pour adsorption des cations) pèse environ 0.55 g.

2. *Résine pour l'adsorption des anions:* on utilise, cette fois, de la résine ADMB (ACFI) et dans un tube analogue à celui décrit précédemment, on traite cette résine successivement par 1 litre d'acide chlorhydrique à 6% pendant 1 heure 30, 25

Bibliographie p. 67.

litres d'eau distillée (cette grande quantité d'eau est, en effet, nécessaire, car les dernières traces de Cl^- sont très difficiles à chasser), 2.5 litres de carbonate de sodium à 2% avec une vitesse d'écoulement de 16 ml/minute et enfin un dernier lavage à l'eau, jusqu'à obtention d'une liqueur neutre à la phénolphtaléine.

La résine est ensuite séchée comme la résine Rc. On peut remarquer que les grains de cette dernière résine sont plus petits que ceux de la résine Rc. 1 ml de la résine pour adsorber les anions pèse 0.78 gramme. Le symbole Ra lui sera attribué.

Ayant le désir d'utiliser les résines en vue de séparations chimiques, nous avons d'abord essayé d'étudier leurs propriétés (à savoir, pouvoir d'adsorption et spécificité) à l'aide de la méthode des indicateurs radioactifs.

II. PROPRIÉTÉS DES RÉSINES CP(ACFI) ET ADMB(ACFI)

1. *Détermination du pouvoir d'adsorption des anions et des cations (en ion gramme) de valences diverses*

Le pouvoir maximum d'adsorption d'un gramme de résine est déterminé de la manière suivante: On fait passer à travers une colonne du type utilisé par TOMPKINS[1] de résine Rc ou Ra avec une vitesse d'écoulement de 3 ml/minute, une quantité connue d'une solution à $p_H = 7$, renfermant des ions à une concentration 0.1 normale et dont certains sont radioactifs. La colonne est ensuite lavée avec 30 ml d'eau distillée et on mesure, à l'aide d'un compteur de Geiger-Müller, l'activité retenue. On fait passer ensuite alternativement sur la colonne la solution active et de l'eau distillée et mesure chaque fois, après ce double traitement, l'activité restée sur la colonne, jusqu'à obtention d'une activité constante.

Par comparaison avec l'activité portée par une colonne de résine analogue renfermant une quantité déterminée de solution active, on peut déduire la quantité maximum d'ions qui peut être adsorbée sur la résine.

Les tableaux suivants montrent les différentes quantités maxima de cations et d'anions adsorbables respectivement sur les résines Rc et Ra.

TABLEAU I

ADSORPTION DES CATIONS SUR LA RÉSINE Rc

Cations	Valence	Poids atomique	Maximum quantité (ionique) adsorbée	$\text{Rapport} = \frac{\text{Max. quantité adsorbée}}{\text{Poids atomique}}$
Na	1	23	41.55 mg	1.81
Mn	2	55	59 ,,	1.07
Cu	2	63.57	70 ,,	1.102
La	3	139	89.6 ,,	0.645

Il semble qu'on puisse dire, d'après ces résultats, que le pouvoir adsorbant de la résine Rc diminue lorsque les cations adsorbés possèdent une valence qui croît. Le nombre des ions fixés est à peu près inversement proportionnel à la valence.

Bibliographie p. 67.

Pour les anions, il ne semble pas, d'après les résultats ci-dessous, qu'on puisse tirer de règle bien définie[2]. En effet, l'anion sélénique de valence 2 ne semble pas s'adsorber du tout sur la résine Ra et quant aux anions arsénique et phosphorique de valence 3, la saturation n'a pu être obtenue.

TABLEAU II

ADSORPTION DES ANIONS SUR LA RÉSINE Ra

Anions	Valence	Poids atomique	Maximum quantité (ionique) adsorbée	Rapport = Max. quantité adsorbée / Poids atomique
Br^-	1	80	173 31 mg	2.165
SeO_4^{-2}	2	143	*	*
AsO_4^{-3}	3	138.9	70.45 ,,	0.507**
PO_4^{-3}	3	95	38.4 ,,	0.4 **

* Pas d'activité adsorbée.
** L'activité adsorbée augmente toujours sans cesse.

Nous avons, d'autre part, étudié l'influence de la concentration ionique de la solution à adsorber sur le pouvoir maximum d'adsorption. Nous avons fait cette étude à l'aide du cation sodium et mesuré les quantités adsorbées de ce cation toujours par la méthode des indicateurs radioactifs. Il semble, comme le montrent le tableau et la courbe ci-dessous, que le pouvoir d'adsorption maximum de la résine Rc est indépendant de la concentration ionique de la solution à adsorber.

TABLEAU III

POUVOIR MAXIMUM D'ADSORPTION DE LA RÉSINE Rc DANS DES SOLUTIONS DE CONCENTRATION IONIQUE DIFFÉRENTES

Conc. ionique du Na actif	Maximum quantité de Na^+ adsorbée sur un gramme de Rc
0.01 normal	41 mg Na^+
0.1 ,,	41.55 ,, ,,
1.0 ,,	41 ,, ,,

2. *Étude de la spécificité adsorbante des résines employées*

Nous avons cherché à voir si les résines utilisées possédaient des propriétés adsorbantes spécifiques, c'est-à-dire si la résine Rc était tout à fait incapable d'adsorber des anions et, de même, si la résine Ra n'adsorbait pas les cations.

A. Étude de l'adsorption d'un cation sur les deux types de résine: la technique utilisée dans ces études est toujours la même, on fait couler sur une colonne de

20 cm de long de résine Rc ou Ra, 5 ml d'une solution renfermant un cation radioactif et de concentration ionique 0.1 N à $p_H = 7$.

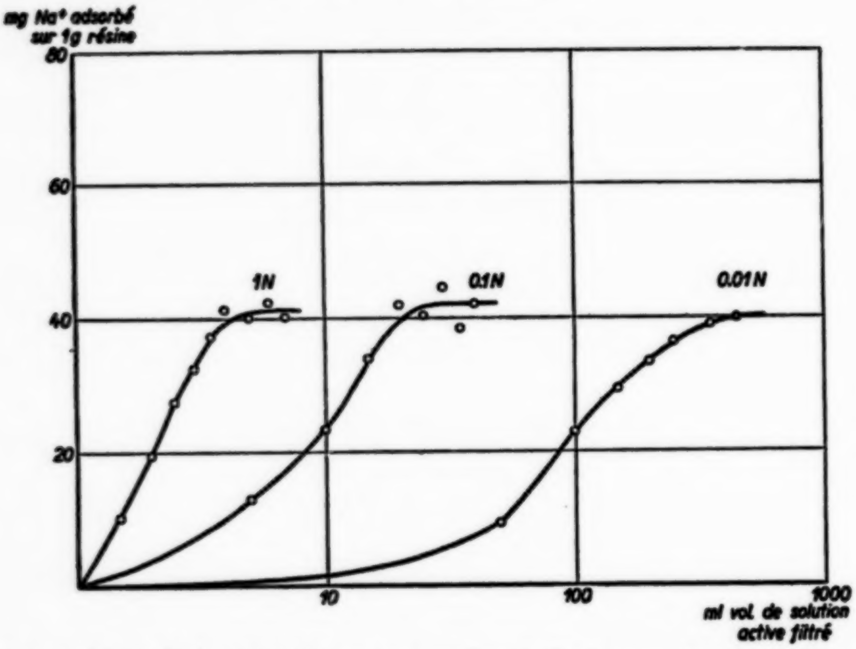


Fig. 1. Quantité de Na^+ adsorbable sur un gramme de Rc à concentration ionique différente

a. Adsorption d'un cation sur la résine Rc. L'activité de la solution que l'on fait couler sur la résine Rc se fixe généralement sur celle-ci; pour l'en extraire, il est nécessaire de traiter la colonne par de l'acide chlorhydrique à 6%, un lavage, même prolongé (200 ml) d'eau distillée étant insuffisant. On peut ensuite retrouver cette activité dans la solution chlorhydrique. Le Tableau IV montre quelques résultats obtenus.

TABLEAU IV

ADSORPTION DES CATIONS SUR RÉSINES

Cations	Valence	Adsorption sur Ra		Adsorption sur Rc		
		Activité totale employée	Activité retrouvée dans le lavage à l'eau	Activité totale employée	Activité retrouvée dans le lavage à l'eau	Activité retrouvée dans le lavage à HCl
Na	1	5000	5118	5000	0	5395
Ag	1	—	*	—	*	—
Cu	2	55177	8694*	4650	0	1140*
Y	3	2125	3126	0	—	—

* La résine est sensiblement attaquée par de tels ions.

Bibliographie p. 67.

β. Adsorption d'un cation sur la résine Ra. L'activité fixée sur la colonne par le passage de la solution active est extraite par un très léger lavage à l'eau distillée, moins de 60 ml suffisent à récupérer presque la totalité de l'activité (Tableau IV).

B. Étude de l'adsorption d'un anion sur les deux types de résine: l'étude est faite dans des conditions tout à fait semblables à celles de l'étude de l'adsorption d'un cation.

α. Adsorption d'un anion sur la résine Ra. L'activité se fixe sur la colonne, un lavage prolongé (200 ml) à l'eau distillée est insuffisant pour l'en extraire; il est nécessaire de recourir à de la soude à 2% (on préfère utiliser de la soude au carbonate de sodium pour éviter un dégagement de gaz carbonique par réaction avec l'anion dans la colonne elle-même).

β. Adsorption d'un anion sur la résine Rc. L'activité est extraite de la colonne par un léger lavage à l'eau distillée (moins de 60 ml sont suffisants pour récupérer la totalité de l'activité employée).

Le Tableau V ci-dessous résume les résultats obtenus pour l'adsorption d'un anion sur les deux sortes de résines. Il est intéressant de remarquer que les anions très oxydants, tel le MnO_4K, attaquent la résine et, par conséquent, ne peuvent être adsorbés.

TABLEAU V

ADSORPTION DES ANIONS SUR RÉSINES

Anions	Valence	Adsorption sur Ra			Adsorption sur Rc	
		Activité totale employée	Activité trouvée dans l'eau de lavage	Activité retrouvée dans le lavage à NaOH	Activité totale employée	Activité trouvée dans l'eau de lavage
Br^-	1	1400	0	1000	16600	18828
MnO_4^-	1					*
—	2			—		—
AsO_4^{-3}	3	19465	0	18375	19465	20682

* La résine est attaquée par de tels ions.

Il semble que de l'observation de ces différents résultats, on puisse conclure à une assez bonne spécificité des résines relative à leur adsorption des cations et des anions[3], et on peut penser que l'on pourrait utiliser cette propriété en vue de la détection de la nature ionique de certains impondérables radioactifs.

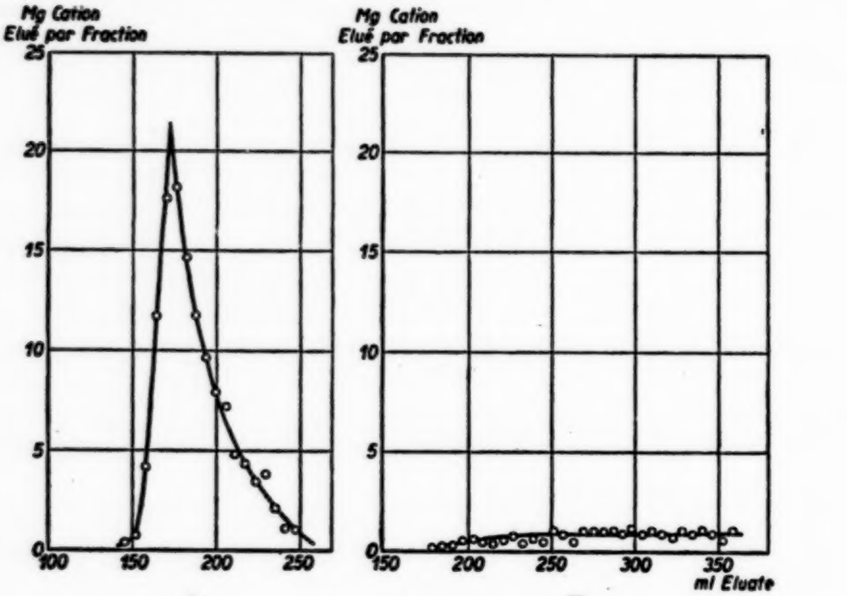
On pourrait espérer utiliser cette spécificité dans des buts analytiques; en effet, on peut penser, par exemple, que si un certain cation inactif est adsorbé sur une colonne de résine Rc, on peut connaître la quantité exacte adsorbée en faisant passer sur cette même résine un anion actif susceptible de donner un composé insoluble avec le cation déjà adsorbé et, en mesurant, après lavage à l'eau distillée, l'activité retenue dans la résine. Les expériences tentées dans cette voie n'ont pas, jusqu'à présent, donné de résultats satisfaisants.

Bibliographie p. 67.

III. Après l'étude des propriétés des résines françaises, nous avons utilisé ces résines afin d'étudier différents problèmes chimiques, dont la séparation des sels de La et de Y, que nous voulons maintenant exposer. On s'appuie, pour effectuer cette séparation, sur le fait que l'on peut généralement trouver des conditions dans lesquelles des ions différents fixés par adsorption sur une colonne peuvent être élués (extraits de la colonne) avec des vitesses différentes.

1. *Étude de l'élution de l'yttrium*[4]

Le sel d'yttrium utilisé était du chlorure de radioyttrium $^{90}_{39}$ préparé à partir de l'oxyde d'yttrium qui avait subi un bombardement de neutrons lents. On fait donc passer 10 ml de chlorure d'yttrium (188 mg) en solution avec une vitesse de 3 ml/minute sur une colonne de résine Rc de 24 cm de haut et 11 mm de diamètre, au préalable lavée à l'eau distillée. On peut constater que l'activité se fixe sur la résine. On étudie alors son élution par une liqueur d'acide citrique à 5% dont le p_H a été amené à 2.75 par de l'ammoniaque concentrée. La solution sortant de la colonne est recueillie par fraction de 6 ml, qu'on agite énergiquement afin d'obtenir une liqueur homogène; on prélève 1 ml qui est évaporé sur un verre de montre et dont l'activité est mesurée à l'aide d'un compteur Geiger-Müller. Par comparaison avec l'activité portée par une quantité connue d'yttrium préparée et mesurée dans les mêmes conditions, on déduit les quantités d'yttrium



A B

Fig. 2. Quantité d'ions élués par fraction de 6 ml vis-à-vis volume d'éluant: Courbe A: Yttrium; B: Lanthane

Bibliographie p. 67.

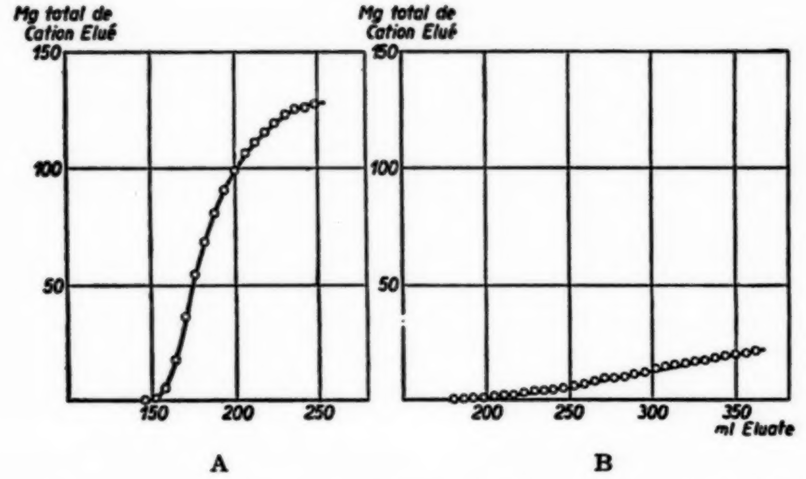


Fig. 3. Quantité totale d'ions élués vis-à-vis volume d'éluant. A: Y; B: La

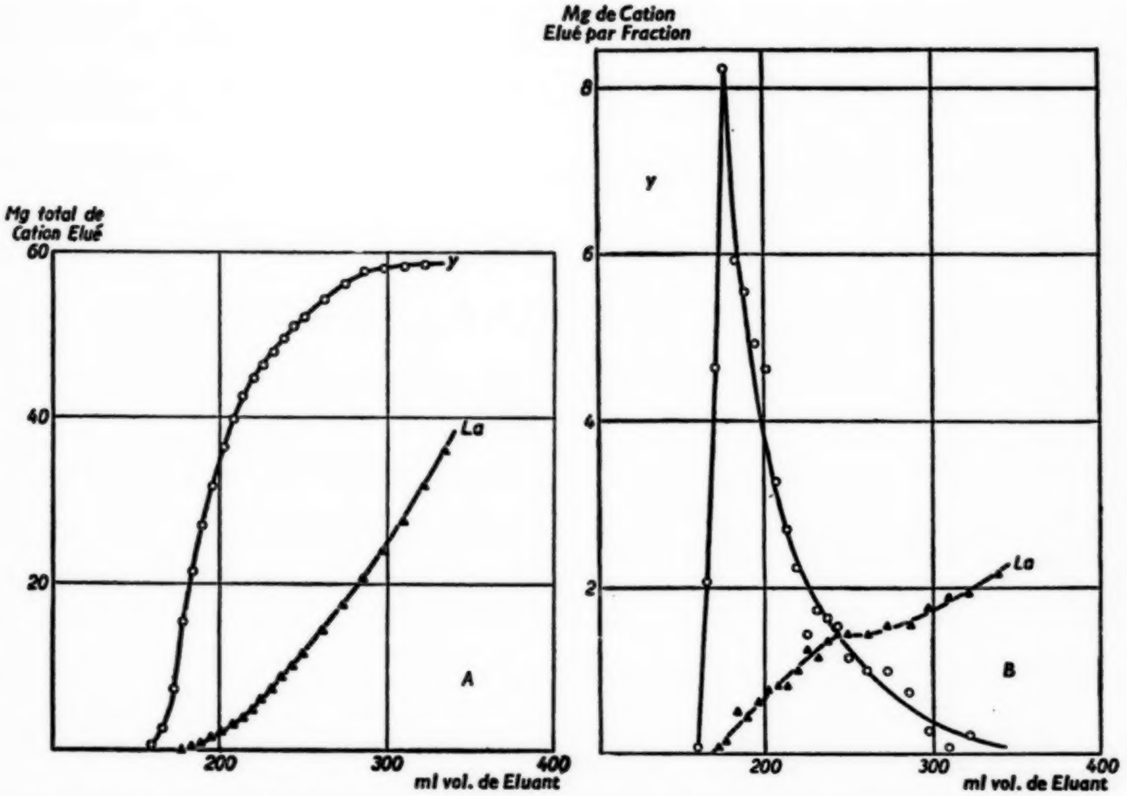


Fig. 4. A: Quantité totale des ions élués à différents volumes d'éluant; B: Quantité d'ions élués par fraction de 6 ml pour différents volumes d'éluant

Bibliographie p. 67.

contenues dans les différentes portions de la solution citrique éluée. Ceci est représenté sur la Fig. 2 par la courbe A.

2. *Étude de l'élution du lanthane*

La courbe B de cette même figure indique les résultats obtenus dans les mêmes conditions dans le cas du La. La lanthane actif était sous la forme de chlorure de radio-lanthane $^{140}_{57}$ et on a utilisé 10 ml renfermant 65 mg de cette substance.

On peut voir, d'après la Fig. 2 et la Fig. 3, qui représentent la quantité totale d'yttrium et de lanthane extraite de la colonne au cours de l'élution par la solution de citrate d'ammonium à 5%, que l'yttrium est beaucoup plus vite élué que le lanthane, que même l'extraction totale du lanthane de la colonne semble très difficile par cette solution de citrate. On peut donc espérer arriver, par ce procédé, à séparer des ions La des ions Y.

C'est ce qui a été tenté: 85.3 mg de radio-lanthane et 49.7 mg d'yttrium inactif en solution de ses chlorures sont d'abord fixés sur une colonne de résine Rc,puis élués ensuite par une solution d'acide citrique à 5% dont le p_H est réglé à 2.75, à l'aide d'ammoniaque concentrée. La solution éluante est recueillie par fraction de 6 ml dans lesquelles les terres rares sont précipitées ensemble à l'état d'oxalates insolubles; ce précipité est filtré, séché, calciné, pesé, et enfin mesuré au compteur Geiger-Müller. Au point de vue de son activité, celle-ci est due uniquement au La, on peut donc déduire de cette valeur la quantité de La présente (par comparaison à un étalon de radio-lanthane sous la même forme chimique) et, par conséquent, par différence de poids, connaître également la quantité d'yttrium éluée.

Les Fig. 4 indiquant la quantité (A) totale (B) séparée, extraite respectivement de Y et La au cours de l'élution, on peut voir que presque toute la quantité de Y est à peu près extraite de la colonne avant que l'élution du La ne commence. C'est donc là un procédé de séparation très élégant, facile et très rapide.

RÉSUMÉ

Deux résines françaises adsorbantes sont étudiées à l'aide des indicateurs radioactifs. Le pouvoir d'adsorption en ion-gramme est trouvé inversement proportionnel à la valence de l'ion adsorbé, quoiqu'il soit constant à la concentration ionique dans la solution. La spécificité adsorbante des résines employées est trouvée très satisfaisante. L'élution et, finalement, la séparation du lanthane et de l'yttrium sont effectuées par la méthode ionographique.

SUMMARY

Two French adsorbing resins have been studied by means of radioactive tracers. It has been found that the adsorbing power in ion-grams is inversely proportional to the valence of the adsorbed ion though constant to the ionic concentration in the solution.

The adsorbing specificity of the employed resins was found to be very satisfactory. The elution and, finally, the separation of lanthane and yttrium are performed by the ionographic method.

Bibliographie p. 67.

ZUSAMMENFASSUNG

Zwei französische adsorbierende Harze wurden mit Hilfe der radioaktiven Indikatoren untersucht. Die Stärke der Adsorption (in Ion-Grammen) war umgekehrt proportional zu der Wertigkeit des adsorbierten Ions, obwohl sie gegenüber der Ionenkonzentration in der Lösung konstant blieb. Die Spezifität der Adsorption war für die verwendeten Harze sehr befriedigend. Die Eluierung und endlich die Trennung von Lanthan und Yttrium wurden mit Hilfe der ionographischen Methode durchgeführt.

BIBLIOGRAPHIE

[1] TOMPKINS, KHYM ET COHN, *J. Am. Chem. Soc.*, 69 (1947) 2769.
[2] KUNIN ET MEYERS, *J. Phys. Chem.*, 51 (1947) 1111.
[3] ADAMS ET HOLMES, *J. Soc. Chem. Ind.*, 54 (1935) 1–6 T.
[4] SPEDDING, VOIGT, GLADROW ET SLEIGHT, *J. Am. Chem. Soc.*, 69 (1947) 2777.

Reçu le 21 mai 1949

DOSAGE COLORIMÉTRIQUE PRÉCIS DES IONS FLUORHYDRIQUES

par

S. LACROIX ET MELLE M. LABALADE

Laboratoire d'Analyses de Paris de la Compagnie Alais, Froges et Camargue, Paris (France)

Les nombreuses méthodes de dosage des ions fluorhydriques[1] peuvent être classées en trois catégories:

Gravimétries: En principe on précipite un fluorure peu soluble que l'on pèse. Le fluorure de calcium[2–4] et le fluochlorure de plomb[5–7] sont les composés les plus utilisés. De nombreux autres fluorures qui n'ont pas d'avantages sur les précédents ont été proposés: fluorure de lanthane[2], fluorure de thorium[8], fluorure de bismuth[9].

Les méthodes gravimétriques sont assez précises en l'absence d'ions gênants; elles ont l'inconvénient d'être très longues.

Volumétries: Dans ces méthodes, on engage, à l'aide d'un réactif approprié, les ions fluorhydriques dans une combinaison peu ionisée.

a) *Acidimétries*[10–14]*:* Les méthodes sont basées sur la neutralisation partielle ou totale de l'acide fluosilicique par la soude. La fin des différentes réactions est appréciée à l'aide d'indicateurs de p_H. Ces méthodes peu précises sont de moins en moins employées pour le dosage des fluorures.

b) *Volumétries utilisant des composés peu solubles*: Les principaux fluorures peu solubles ont été utilisés: fluorure double de sodium et d'aluminium[15, 16], fluorure double de sodium et de fer[17–19], fluorure de thorium[20–32], fluorure de zirconium[33, 34], fluorure céreux[15]. Le dosage direct est peu précis. Certains auteurs ont essayé d'améliorer ces procédés en ajoutant un excès de réactif qu'ils titrent après avoir isolé le fluorure peu soluble: fluorure de calcium[4, 35], fluochlorure de plomb[6, 36–39], fluorure céreux[40]. Dans certains cas les réactions sont suivies par des procédés physicochimiques: conductimétrie[41], potentiométrie[42, 43], ampérométrie[44].

Malheureusement les complexes ou composés peu solubles utilisés sont en général trop ionisés; la réaction n'est donc pas quantitative au point équivalent. Les volumétries sont beaucoup plus rapides que les gravimétries; elles sont aussi moins précises (erreur relative 2 à 5%); elles permettent de doser les faibles quantités de fluor (1 mg) et sont en général réservées à cet usage.

Bibliographie p. 89/90.

La meilleure volumétrie consiste à séparer le fluochlorure de plomb, à le dissoudre en milieu acide et à titrer les ions chlorhydriques correspondants[6, 36, 37]. Cette méthode est longue et assez peu précise.

Colorimétries: Les dosages colorimétriques sont très nombreux[45–63], (voir aussi page 69). Jusqu'à présent ils ont été étudiés en vue de doser les petites quantités de fluor; la précision n'a donc pas été recherchée. Ces méthodes sont généralement très rapides.

Les méthodes que nous venons de rappeler sont faussées par la présence de nombreux ions étrangers qui forment des combinaisons peu ionisées avec les ions fluorhydriques ou les réactifs. Dans la plupart des cas, il est nécessaire de séparer préalablement les ions fluorhydriques sous forme soit de fluorure de silicium[49], soit d'acide fluosilicique[68–76]. Cette dernière méthode semble la meilleure quoiqu'en présence de certains ions (aluminium par exemple) la séparation ne soit pas quantitative par les procédés indiqués.

Lorsqu'on analyse des substances riches en fluor et en ions gênants, il est nécessaire pour obtenir des résultats précis, de faire des essais avec des substances synthétiques de composition voisine de celle du corps à analyser. On détermine ainsi le facteur correctif à appliquer. Les résultats étant souvent dispersés, il est utile d'effectuer un certain nombre de dosages et de réduire l'erreur moyenne par application des méthodes statistiques. Dans ces conditions la méthode est très longue et la précision reste médiocre (erreur relative de l'ordre de 1%).

Nous nous sommes proposés de mettre au point, d'une part la séparation quantitative des ions fluorhydriques dans les composés contenant des ions gênants, dans les cryolithes et fluorures d'aluminium en particulier, et d'autre part une colorimétrie précise des ions fluorhydriques en utilisant le photocolorimètre JOUAN.

I. DOSAGE COLORIMÉTRIQUE DES IONS FLUORHYDRIQUES

Les ions fluorhydriques ne forment pas de complexes colorés avec les cations. Il n'est donc pas possible de les doser par colorimétrie directe. Le principe des méthodes utilisées est le suivant: On forme un composé coloré par action d'un réactif approprié sur un cation complexable par le fluor. Par addition d'ions fluorhydriques à la solution, le complexe coloré est partiellement détruit, et la couleur s'affaiblit. La diminution de la densité optique de la solution permet de déterminer la quantité de fluor mise en jeu.

Les principaux composés colorés proposés sont les complexes que forme l'ion zirconium avec l'alizarine ou l'alizarine S[45–48], la purpurine[49], la quinalizarine[50], l'ion ferrique avec le thiocyanate[51–53], le ferron[54, 55], l'acétylacétone[56], le salicylate[57], et le sulfosalicylate[58], l'ion titanique avec l'eau oxygénée[59–63].

Pour mettre au point un dosage sensible et précis des ions fluorhydriques, il est indispensable que le complexe coloré possède certaines qualités:

— Le complexe doit être stable en fonction du temps. Les composés proposés

Bibliographie p. 89/90.

sont souvent des laques dont la stabilité en fonction du temps est mauvaise. Peu à peu l'hydroxyde colloïdal servant de support flocule et la densité optique de la solution change. C'est en particulier le cas des laques formées avec l'hydroxyde colloïdal de zirconium.

Le complexe ferrithiocyané évolue au cours du temps car les ions ferriques oxydent lentement le thiocyanate.

— Le complexe doit être très coloré. Dans le cas contraire les densités optiques mesurées restent faibles et la précision et la sensibilité sont limitées par le photocolorimètre utilisé. A ce point de vue le complexe Ti(IV) — eau oxygénée est peu intéressant avec les colorimètres courants à cellules au sélénium.

— Le complexe coloré doit avoir une constante de stabilité répondant aux conditions suivantes:

Le complexe doit être assez stable. Dans le cas contraire il est partiellement dissocié et les ions fluorhydriques réagiront de préférence sur les ions métalliques libres. La réaction ne sera pas sensible.

Le complexe doit être moins stable que les complexes fluorés du cation utilisé. Dans le cas contraire la sensibilité aux ions fluorhydriques sera faible.

Remarque. Le plus souvent les ions fluorhydriques à doser seront sous forme d'ions fluosiliciques à la suite de leur séparation par distillation. Il faudra donc de plus que les complexes fluorhydriques du cation utilisé soient plus stables que le complexe fluosilicique.

Pour ces différentes raisons nous pensons que les complexes des ions ferriques avec le salicylate et le sulfosalicylate sont les plus intéressants. Nous avons choisi le complexe ferrisulfosalicylique qui a déjà été proposé[58]; il est probable que d'autres complexes, le ferrisalicylate en particulier, conviendraient aussi.

ÉTUDE DES CONDITIONS GÉNÉRALES DU DOSAGE

APPAREILS

p_H-mètres. Pendant la mise au point de la méthode, nous avons mesuré les p_H à l'aide d'un p_H-mètre COLEMAN à électrode de verre (modèle 3 D). Les p_H étaient reproductibles à 0.02 unité près.

Spectrophotomètre. Pour tracer la courbe d'absorption lumineuse du complexe ferrisulfosalicylique en fonction de la longueur d'onde, nous avons utilisé le spectrophotomètre COLEMAN (Modèle II).

Photocolorimètre. Pour la mesure des densités optiques nous avons employé le photocolorimètre JOUAN à écrans (Système BONET-MAURY).

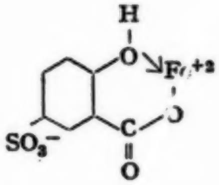
PROPRIÉTÉS DU COMPLEXE FERRISULFOSALICYLIQUE

Lorsqu'on mélange des ions ferriques et de l'acide sulfosalicylique en milieu peu acide, il se forme un complexe rouge violet.

En milieu acide, il existe un seul complexe ferrisulfosalicylique contenant un

Bibliographie p. 89/90.

ion ferrique et un ion sulfosalicylique[58, 64, 65]. La formule probable du complexe est la suivante:



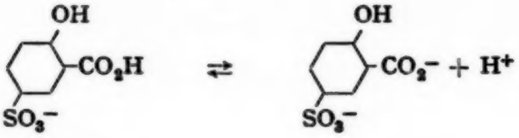
En milieu neutre ou alcalin (au-dessus de p_H 4 environ), il se forme probablement de l'hydroxyde ferrique colloïdal avec destruction du complexe (analogie avec le ferrisalicylate[65]).

Remarques. L'acide sulfonique R-SO_3H est un acide assez fort (p_K voisin de 1); il est en conséquence complètement ionisé pour les p_H supérieurs à 2. Nous avons donc en solution l'ion R-SO_3^-.

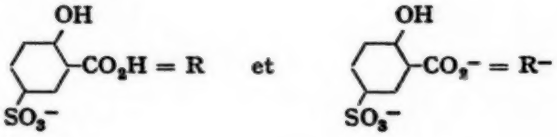
Il existe une liaison labile entre l'ion ferrique et le groupement phénolique (complexe interne).

Il est possible que suivant le p_H, un ou deux ions oxhydriles soient fixés sur l'ion RFe^{+2}(65).

La formation du complexe ferri-sulfosalicylique en milieu acide correspond aux réactions suivantes:



ou plus simplement en posant:



$$R \rightleftharpoons R^- + H^+ \quad \text{avec} \quad \frac{|R^-|\cdot|H^+|}{|R|} = K_1 \# 10^{-3} \qquad (1)$$

et

$$R^- + Fe^{+3} \rightleftharpoons RFe^{+2} \quad \text{avec} \quad \frac{|R^-|\cdot|Fe^{+3}|}{|R\ Fe^{+2}|} = K_2 \qquad (2)$$

d'où:

$$R + Fe^{+3} \rightleftharpoons RFe^{+2} + H^+ \quad \text{avec} \quad \frac{|R|\cdot|Fe^{+3}|}{|H^+|\,|RFe^{+2}|} = \frac{K_2}{K_1} = K \qquad (3)$$

R. T. FOLEY ET R. C. ANDERSON[64] ont calculé la valeur de la quantité $\frac{|R|\cdot|Fe^{+3}|}{|RFe^{+2}|}$ à différents p_H. On peut en déduire:

$$K \# 10^{-2.7} \text{ et } K_2 \# 10^{-5.7}$$

Bibliographie p. 89/90.

Influence du p_H. Le p_H auquel s'effectue la colorimétrie et les variations de p_H qui peuvent se produire d'un essai à l'autre ont une influence importante sur la sensibilité et la précision de la méthode que nous étudions.

Qualitativement, nous savons que l'accroissement de l'acidité de la solution produit une décomposition du complexe ferrisulfosalicylique par suite du déplacement vers la gauche des équilibres (1, 2, 3).

En milieu acide nous avons coexistence de plusieurs équilibres correspondants aux relations suivantes:

$$\frac{|R^-| \cdot |H^+|}{|R|} = K_1 \# 10^{-3\,(66)} \qquad \frac{|R^-| \cdot |Fe^{+3}|}{|RFe^{+2}|} = K_2 \# 10^{-5.7}$$

(Couple R/R^-) (Complexe RFe^{+2})

$|R^-| + |R| + |RFe^{+2}| = a$ (bilan de l'acide sulfosalicylique)

$|Fe^{+3}| + |RFe^{+2}| = b$ (bilan du fer)

Par élimination des quantités $|R^-|$, $|R|$ et $|Fe^{+3}|$ nous obtenons une équation liant $|H^+|$ et $|RFe^{+2}|$:

$$\frac{(a - |RFe^{+2}|) \cdot (b - |RFe^{+2}|)}{|RFe^{+2}| \cdot (K_1 + |H^+|)} = \frac{K_2}{K_1} \tag{4}$$

Par dérivation nous avons:

$$\frac{d\,|H^+|}{d\,|RFe^{+2}|} = \frac{K_1}{K_2}\left(1 - \frac{ab}{|RFe^{+2}|^2}\right) \tag{5}$$

Admettons que le p_H puisse être fixé à 0.1 unité près (en tamponnant convenablement les solutions, nous arrivons pratiquement à fixer le p_H à 0.05 unité près). La quantité $d\,|H^+|$ est alors variable en fonction du p_H, mais le rapport $\frac{d\,|H^+|}{|H^+|}$ est constant.

Pour que le complexe soit peu sensible aux variations d'acidité, il suffit que le rapport $\frac{d\,|H^+|}{d\,|RFe^{+2}|}$ soit grand (équation 5).

Nos moyens d'action sur la valeur de ce rapport sont limités pour les raisons suivantes:

K_1 et K_2 sont des constantes sur lesquelles nous ne pouvons pas agir.

$|RFe^{+2}|$ est fixé d'avance pour que la densité optique correspondante permette une photocolorimétrie précise dans les conditions expérimentales que nous utilisons ($\text{Log}\,\frac{I_0}{I_t} = 0.5$).

Dans les meilleures conditions, il existe en solution très peu d'ions ferriques libres; nous avons donc: $b \# |RFe^{+2}|$.

Bibliographie p. 89/90.

Nous pouvons en conséquence agir seulement sur a et sur le p_H. La quantité $A = \frac{a\,b}{\lvert RFe^{+2}\rvert^2}$ étant toujours supérieure à 1, le rapport $\frac{d\,\lvert H^+\rvert}{d\,\lvert RFe^{+2}\rvert} = \frac{K_1}{K_2}(1 - A)$ prendra une valeur maximum lorsque A sera le plus grand possible, c'est-à-dire lorsque a sera grand. Il est donc utile de mettre un excès d'acide sulfosalicylique. Pratiquement nous avons utilisé: $b = 3\cdot 10^{-4}$ moléculaire et a $6\cdot 10^{-4}$ moléculaire.

Le p_H est le facteur le plus important sur lequel nous pouvons agir. Nous rassemblons dans le tableau I les résultats calculés.

TABLEAU I

	Conditions pratiques: $a = 6\cdot 10^{-4}$ M $K_1 = 10^{-3}$ $b = 3\cdot 10^{-4}$ M $K_2 = 10^{-5.7}$	
p_H	$\lvert RFe^{+2}\rvert$	$\frac{d\,\lvert RFe^{+2}\rvert}{\lvert RFe^{+2}\rvert}$ pour $p_H = 0.1$
4	$3.0\cdot 10^{-4}$	$-10^{-3.75}$
3	$2.94\cdot 10^{-4}$	$-10^{-2.8}$
2	$2.80\cdot 10^{-4}$	$-10^{-1.85}$
1	$2.01\cdot 10^{-4}$	$-10^{-0.39}$

Nous pouvons tirer les conclusions suivantes:

Le complexe se dissocie notablement pour les p_H inférieurs à 2.

Lorsque le p_H est fixé à 0.1 unité près, le rapport $\frac{d\,\lvert RFe^{+2}\rvert}{\lvert R\ Fe^{+2}\rvert}$ qui représente l'erreur relative dépasse 0.2% dès que le p_H est inférieur à 3. Nous avons donc avantage à nous placer à p_H 3 ou au-dessus.

D'autre part, nous ne pouvons pas dépasser p_H 4, car au delà il précipite de 'lhydroxyde ferrique et le complexe est détruit.

Pratiquement nous avons fixé le p_H à 2.9 au moyen de tampon monochloracétique.

Le p_K de cet acide étant de 2.9 nous sommes dans la zone où le pouvoir tampon est maximum. Dans les conditions que nous utilisons, le p_H est fixé à 0.05 unité près. Nous avons vérifié expérimentalement qu'une variation de p_H de 0.1 unité n'introduit pas d'erreur appréciable.

Vérification de la loi de BEER: Les résultats ci-dessous sont utilisés dans

Bibliographie p. 89/90.

l'étude du dosage des ions fluorhydriques. En supposant le p_H constant, nous pouvons déduire de l'équation (4)(voir page 72) une relation entre les quantités $|RFe^{+2}|$ et b supposées variables. Nous avons:

$$b = |RFe^{+2}| \left(1 + \frac{K_2}{K_1} \cdot \frac{K_1 + |H^+|}{a - |RFe^{+2}|} \right) \tag{6}$$

La quantité b est égale au fer total ajouté et $|RFe^{+2}|$ est proportionnel à la densité optique de la solution.

Pour que la loi de **Beer** soit vérifiée, il faut que la relation $b = f\,(|RFe^{+2}|)$ soit linéaire; il faut donc que la quantité $\frac{K_2}{K_1} \cdot \frac{K_1 + |H^+|}{a - |RFe^{+2}|}$ soit constante ou négligeable devant 1. Or, nous avons à p_H 2.9 en utilisant la valeur maximum de $|RFe^{+2}|$ correspondant à nos expériences:

$$|RFe^{+2}| = b = 3 \cdot 10^{-4}\,M; \quad \frac{K_2}{K_1} \cdot \frac{K_1 + |H^+|}{a - |RFe^{+2}|} = 10^{-1.8} = \frac{1}{63}$$

L'écart à la loi de **Beer** pour $b = 3 \cdot 10^{-4}$ M est de l'ordre de 1.5 %, le complexe ferrisulfosalicylique suit donc mal la loi de **Beer** car sa constante de dissociation K_2 est trop grande. Pour que la loi soit vérifiée à 0.2% près dans les conditions décrites, il faudrait avoir $K_2 = 10^{-6.6}$.

Remarques. Lorsque la concentration du fer total b est très petite, la quantité $|RFe^{+2}|$ est négligeable devant a et l'on a:

$$b = |RFe^{+2}| \left(1 + \frac{K_2(K_1 + |H^+|)}{K_1\, a} \right)$$

Cette expression montre qu'au voisinage de l'origine, la loi de Beer est vérifiée et que le coefficient angulaire A de la courbe d'étalonnage est donné par l'expression:

$$A = 1 + \frac{K_2\,(K_1 + |H^+|)}{K_1\, a}$$

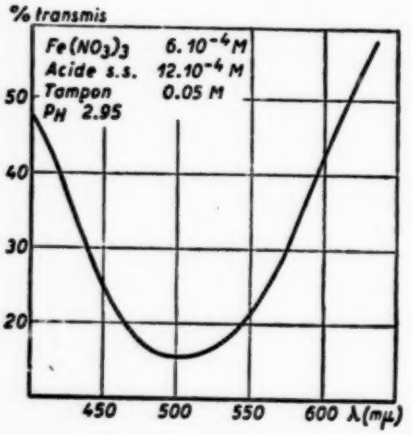


Fig. 1

Influence du temps. Quelles que soient les conditions de préparation du complexe ferrisulfosalicylique, il évolue lentement au cours du temps. Dans notre cas, la densité optique de la solution augmente pendant cinq heures, elle reste ensuite constante pendant dix jours; elle diminue enfin très lentement.

Choix des conditions optiques. La courbe de transmission de la lumière par une solution de complexe ferrisulfosalicylique a l'aspect représenté sur la Fig. 1.

Nous voyons que la solution présente une densité optique maximum pour une longueur d'onde voisine de 500 mμ[64].

Bibliographie p. 89/99.

Pratiquement avec le photocolorimétre JOUAN, nous utilisons l'écran 13 (WRATTEN no. 61) qui possède un maximum de transmission pour les longueurs d'ondes voisines de 520 mμ.

Préparation du complexe ferrisulfosalicylique. La solution-mère de réactif que nous utilisons a la composition suivante:

Acide sulfosalicylique: $6 \cdot 10^{-3}$ moléculaire.
Nitrate ferrique: $3 \cdot 10^{-3}$ moléculaire.
Soude pour amener le p_H à 2.9 (quantité déterminée à l'aide d'un p_H-métre).
Tampon monochloracétique (p_H 2.9) 0.05 moléculaire environ.

Au moment des dosages colorimétriques, la solution-mère est diluée 10 fois; elle constitue donc une réserve de réactif rapidement utilisable. La solution diluée présente les avantages suivants:

— Elle n'évolue pas en fonction du temps.

— Sa densité optique de 0.5 environ est optimum. Pour une valeur plus grande, le photocolorimètre n'est plus assez sensible et l'erreur relative augmente. Pour une valeur plus petite l'affaiblissement de la couleur par addition de fluorure n'est pas assez grande et l'erreur relative commise sur le dosage du fluor augmente.

Remarques. Les ions monochloracétiques qui complexent légèrement les ions ferriques n'introduisent pas de perturbation dans le dosage, car dans tous les essais, nous mettons la même quantité de tampon.

Actions des ions fluorhydriques sur le complexe ferrisulfosalicylique

Lorsqu'on ajoute des ions fluorhydriques à une solution de complexe ferrisulfosalicylique, le complexe est partiellement détruit; il se forme en effet des ions ferrifluorhydriques incolores, tels que FeF^{+2}. L'abaissement de la densité optique de la solution nous permet de déterminer la concentration des ions fluorhydriques utilisés.

Nous pouvons étudier qualitativement le problème en partant des conditions expérimentales que nous avons décrites précédemment: $a = 6 \cdot 10^{-4}$ M; $b = 3 \cdot 10^{-4}$ M; $|H^+| = 10^{-2.9}$.

Nous avons coexistence, en plus des équilibres déjà envisagés (voir p. 71), de deux équilibres supplémentaires:

$$FH \rightleftarrows F^- + H^+ \quad \text{avec} \quad \frac{|F^-| \cdot |H^+|}{|FH|} = K_3 \# 10^{-3.2}$$

et

$$F^- + Fe^{+3} \rightleftarrows FeF^{+2} \quad \text{avec} \quad \frac{|F^-| \cdot |Fe^{+3}|}{|FeF^{+2}|} = K_4 \# 10^{-5.3\,(67)}$$

Dans le cas général, nous avons donc à résoudre le système suivant:

$$\underset{\text{(Couple R/R}^-\text{)}}{\frac{|R^-| \cdot |H^+|}{|R|} = K_1 \# 10^{-3};} \quad \underset{\text{(Couple FH/F}^-\text{)}}{\frac{|F^-| \cdot |H^+|}{|FH|} = K_3 \# 10^{-3.2};}$$

Bibliographie p. 89/90.

$$\frac{|R^-| \cdot |Fe^{+3}|}{|RFe^{+2}|} = K_2 \# 10^{-5.7}; \quad \frac{|F^-| \cdot |Fe^{+3}|}{|FeF^{+2}|} = K_4 \# 10^{-5.3};$$

(Complexe RFe^{+2}) (Complexe FeF^{+2})

$|R^-| + |R| + |RFe^{+2}| = a$ (bilan de l'acide sulfosalicylique)
$|Fe^{+3}| + |FeF^{+2}| + |RFe^{+2}| = b$ (bilan du fer).
$|F^-| + |FeF^{+2}| + |FH| = c$ (bilan du fluor).

En éliminant les quantités $|R^-|$, $|R|$, $|FH|$, $|F^-|$ et $|Fe^{+3}|$ nous obtenons une équation liant $|H^+|$ et $|RFe^{+2}|$:

$$c = \left[b - |RFe^{+2}| \cdot \left(1 + \frac{K_2}{K_1} \cdot \frac{K_1 + |H^+|}{a - |RFe^{+2}|}\right)\right] \cdot \left[1 + \frac{K_1 K_4}{K_2 K_3} \cdot \frac{K_3 + |H^+|}{K_1 + |H^+|} \cdot \left(\frac{a}{|RFe^{+2}|} - 1\right)\right] \quad (7)$$

Influence des variations de p_H. Pour voir l'influence des variations de p_H, il est nécessaire de calculer la dérivée $\frac{d|H^+|}{d|RFe^{+2}|}$. Nous ne reproduisons pas l'équation correspondante qui est compliquée. Nous résumons dans le tableau II le résultat des calculs relatifs aux conditions opératoires utilisées (voir p. 75).

TABLEAU II

$\frac{d\|H^+\|}{d\|RFe^{+2}\|}$	Δp_H	$\frac{d\|RFe^{+2}\|}{\|RFe^{+2}\|}$
$1.6 \cdot 10^2$	0.1	$0.5 \cdot 10^{-2}$ à 10^{-3}

Les calculs ont été établis pour une concentration de fluor total de 19 mg par litre ($c \# 10^{-3}$); cette quantité correspond aux conditions utilisées dans notre méthode.

Le tableau II montre que le rapport $\frac{d|RFe^{+2}|}{|RFe^{+2}|}$ qui représente l'erreur relative commise sur la densité optique est trop grande pour que l'on obtienne un dosage correct. Pratiquement nous limitons la variation de p_H à 0.05 unité, ce qui réduit l'erreur relative de moitié environ. Nous avons vérifié expérimentalement que dans ces conditions la densité optique est reproductible à 0.2% près (une division de l'appareil JOUAN).

Vérification de la loi de BEER. Pour que la loi de BEER soit vérifiée, il faudrait que la relation (7) $c = f(|RFe^{+2}|)$ soit linéaire. Il est nécessaire pour cela que deux conditions soient remplies:

a) Il faudrait que le complexe RFe^{+2} soit assez stable ($K_2 < 10^{-6.6}$). Dans ce cas la quantité $\frac{K_2}{K_1} \cdot \frac{K_1 + |H^+|}{a - |RFe^{+2}|}$ serait négligeable devant 1 et la première partie de l'équation (7) se réduirait à $b - |RFe^{+2}|$. Nous savons que cette condition n'est pas correctement remplie (voir p. 74).

b) Il faudrait que le complexe FeF^{+2} soit très stable par rapport au complexe FeR^{+2} pour que la quantité $A = \frac{K_1K_4}{K_2K_3} \cdot \frac{K_3+|H^+|}{K_1+|H^+|} \cdot \left(\frac{a}{|RFe^{+2}|} - 1\right)$ soit négligeable devant 1. Dans ce cas la deuxième partie de l'équation (7) prendrait la valeur 1.

Pratiquement nous avons:

TABLEAU III

$\|RFe^{+2}\|$	A	C
$3.0 \cdot 10^{-4}$	3.3	
$2.0 \cdot 10^{-4}$	6.8	
$1.5 \cdot 10^{-4}$	10.2	$1.66 \cdot 10^{-3}$
$1.0 \cdot 10^{-4}$	17.0	

Le tableau III montre que le loi de BEER ne sera pas suivie puisque le coefficient A est variable et que la sensibilité de la réaction sera faible.

Remarques. Pour que la loi de BEER soit suivie à 0.2% près pour $|RFe^{+2}| = 1.5 \cdot 10^{-4}$ M il faudrait: $K_2 \leqslant 10^{-6.6}$ et $K_4 \leqslant 10^{-9.3}$.

Nous n'avons tenu compte que du complexe ferrifluorhydrique FeF^{+2}. Il est probable que les ions complexes suivants FeF_2^+ etc. . . introduisent une légère perturbation.

Lorsque C est très petit, la loi de BEER est pratiquement suivie car $|RFe^{+2}|$ est sensiblement constant et égal à b. Nous avons alors: $C = b - |RFe^{+2}| \cdot 4.3$. Nous avons vérifié que le coefficient angulaire −4.3 est en accord satisfaisant avec le coefficient expérimental déterminé sur la courbe d'étalonnage.

DOSAGE COLORIMÉTRIQUE

PHOTOCOLORIMÈTRE

Pour mesurer les densités optiques, nous avons utilisé le photocolorimètre JOUAN à écrans (Système BONET-MAURY).

La température des solutions et des écrans est maintenue à température constante à 1 degré près. Les lampes de l'appareil sont alimentées par une batterie tampon d'accumulateurs.

Bibliographie p. 89/90.

Moyennant ces précautions les mesures sont reproductibles à 0.001 unité de densité optique près, ce qui correspond à une erreur relative de 0.2% dans des bonnes conditions.

RÉACTIFS

— Acide phosphorique R.P. concentré.

— Acide perchlorique F.B. titré, normal environ.

— Acide perchlorique F.B. dixième normal environ.

— Acide chlorhydrique R.P. titré, normal environ.

— Soude R.P. titrée, normale environ.

— Soude R.P. en pastilles.

— Phénolphtaléine. Solution à 0.1% dans l'alcool.

— Nitrate ferrique dixième moléculaire (Solution-mère). Peser exactement 40.00 g de nitrate ferrique R.P. Les verser dans une fiole jaugée d'un litre. Ajouter exactement 450 ml d'acide perchlorique normal. Après dissolution compléter le volume à un litre.

Cette solution-mère se conserve indéfiniment. Lorsqu'on a de nombreux dosages à effectuer, on a avantage à préparer une grande quantité de solution car il est difficile de la reproduire exactement (teneur en fer et p_H). Un litre de la solution permet d'effectuer environ 1500 dosages de fluor.

— Nitrate ferrique dilué ($7.5 \cdot 10^{-3}$ moléculaire). Prélever 75 ml de la solution de nitrate ferrique dixième moléculaire. Les verser dans une fiole jaugée d'un litre et compléter le volume avec de l'eau distillée. Cette solution est sensiblement $7.5 \cdot 10^{-3}$ moléculaire et son p_H est voisin de 1.5.

— Tampon monochloracétique dixième moléculaire. Peser exactement 18.90 g d'acide monochloracétique U.S. Les verser dans une fiole jaugée d'un litre. Ajouter 400 à 500 ml d'eau distillée et 100 ml de soude titrée normale. Agiter. Compléter le volume à un litre. Le p_H de cette solution est compris entre 2.85 et 2.90.

Remarques. La solution-tampon se conserve indéfiniment.

Il est indispensable pour avoir un p_H reproductible d'un tampon à l'autre d'utiliser de l'acide monochloracétique pur (qualité U. S. Prolabo par exemple). Lorsqu'on dispose d'acide technique il est possible de le purifier de la façon suivante:

Distiller l'acide sous pression réduite avec une entrée d'air suffisante pour éviter une ébullition violente. Recueillir le cœur du distillat (intervalle de 1 degré). On élimine ainsi les impuretés minérales et l'acide acétique libre. Dissoudre à chaud le distillat dans du chloroforme R. P. Laisser refroidir la solution en agitant. Filtrer les cristaux d'acide monochloracétique sur creuset de GOOCH et laisser sécher à l'air puis dans un dessiccateur à vide.

— Acide sulfosalicylique ($3.75 \cdot 10^{-2}$ moléculaire). Peser exactement 9.530 g d'acide sulfosalicylique R.P. Les verser dans une fiole jaugée d'un litre. Compléter le volume avec de l'eau distillée.

Remarque. L'acide sulfosalicylique cristallisé R. P. contient deux molécules d'eau de cristallisation.

Bibliographie p. 89/90.

— *Réactif coloré.* Prélever 100 ml de la solution diluée de nitrate ferrique. Les verser dans une fiole jaugée de 250 ml. Ajouter 40 ml de solution d'acide sulfosalicylique et 6.85 ml de soude titrée normale. Compléter le volume à 250 ml avec la solution tampon. Attendre au moins 5 heures. La solution se conserve 10 jours.

Vérification du réactif. Avant d'utiliser le réactif pour doser les ions fluorhydriques, il est indispensable de vérifier qu'il présente une densité optique normale (voir mode opératoire p. 80). Lorsqu'on renouvelle la solution-mère de nitrate ferrique, on trouve souvent une densité optique anormale; afin d'utiliser les courbes d'étalonnage déjà établies, il est nécessaire de corriger la concentration de la liqueur-mère par addition d'une petite quantité de nitrate ferrique ou d'eau.

— Acide fluorhydrique titré, normal environ. Comme il n'existe pas en France de fluorure de pureté garantie, il est indispensable d'utiliser de l'acide fluorhydrique R.P. titré. Diluer 20 fois environ avec de l'eau distillée de l'acide fluorhydrique R.P. en utilisant une éprouvette et des flacons inattaquables (Rhodoïd par exemple).

Préparer une solution fraîche de soude titrée normale environ. Prélever 25 ml d'acide chlorhydrique titré, normal environ. Ajouter 2 gouttes de phénolphtaléine. Titrer avec la soude. Il est nécessaire d'effectuer le dosage de cette façon puisque ce sont les conditions utilisées dans le dosage de l'acide fluorhydrique. (La trace de soude carbonatée intervient alors de la même façon).

Dosage de l'acide fluorhydrique. Peser exactement environ 25 g d'acide fluorhydrique dilué dans un creuset de platine. Ajouter 2 gouttes de phénolphtaléine. Titrer avec la soude normale jusqu'à virage au rose persistant de l'indicateur.

Remarque. A la fin de la neutralisation, il convient d'ajouter la soude très lentement et d'agiter, car la réaction est peu rapide.

— Fluorure de sodium dilué (80 mg par litre). Verser dans une fiole jaugée d'un litre, environ 500 ml d'eau, 40 ml de soude dixième normale et 6 gouttes de phénolphtaléine. Peser exactement environ 4 g d'acide fluorhydrique titré normal dans un creuset de platine. Les verser dans la fiole jaugée. Si l'indicateur se décolore, ajouter quelques gouttes de soude jusqu'à coloration rose persistante. Compléter le volume avec de l'eau distillée.

Cette solution contient environ 80 mg de fluor par litre, elle peut se conserver dans un flacon en verre.

COURBE D'ÉTALONNAGE

L'affaiblissement de la couleur du complexe ferrisulfosalicylique n'étant pas proportionnelle à la quantité de fluor mise en jeu, il est nécessaire de construire une courbe d'étalonnage point par point. On utilise à cet effet le mode opératoire suivant:

Prélever 50 ml de tampon monochloracétique et 10 ml de réactif. Les verser dans une fiole jaugée de 100 ml.

Bibliographie p. 89/90.

Verser 12 à 30 ml de fluorure étalon dans un bécher de 100 ml. Ajouter goutte à goutte de l'acide perchlorique environ dixième normal jusqu'à décoloration de l'indicateur. Verser le contenu du bécher dans la fiole de 100 ml. Amener la solution à la température t. Compléter le volume avec de l'eau distillée.

Mesurer la densité optique de la solution à la température t (à 1 degré près) à l'aide d'un photocolorimètre JOUAN équipé d'une cuve de 1 cm de longueur et de l'écran no. 13 (WRATTEN no. 61).

Construire la courbe d'étalonnage à la température t en portant en abscisses les mg de fluor par litre de la solution servant à la mesure (2 cm pour 1 mg de fluor) et en ordonnées les densités optiques mesurées (1 mm pour 0.001 unité de densité optique).

Remarques. Les points de la courbe doivent être assez serrés. Il est pratique de faire varier les prises de fluorure étalon de 2 ml d'un essai à l'autre.

La température des solutions influe sur la valeur des densités optiques mesurées. Dans notre cas, une variation de 2 degrés change la densité optique de 0.001 unité et introduit une erreur relative d'environ 0.5%. On peut soit fixer la température de la solution dans un bain-marie à température constante, soit tracer plusieurs courbes d'étalonnage correspondant à des températures de 15, 18, 21, 24 degrés.

MODE OPÉRATOIRE

Prélever 50 ml de tampon monochloracétique et 10 ml de réactif. Les verser dans une fiole jaugée de 100 ml. Prélever 25 ml de la solution à analyser contenant de 50 à 80 mg de fluor par litre. Les verser dans un bécher de 100 ml. Ajouter une goutte de phénolphtaléine. Si nécessaire, ajouter quelques gouttes de soude environ dixième normale jusqu'à virage au rose de l'indicateur puis de l'acide perchlorique environ dixième normal jusqu'à décoloration. Verser le contenu du bécher dans la fiole de 100 ml. Amener la solution à la température t. Compléter le volume à 100 ml.

Mesurer la densité optique de la solution à la température t (à 1 degré près) à l'aide d'un photocolorimètre JOUAN équipé d'une cuve de 1 cm de longueur et de l'écran no. 13 (WRATTEN no. 61) Porter la valeur trouvée sur la courbe d'étalonnage, établie à t degrés, pour obtenir le titre en mg de fluor par litre de la solution ayant servi à la mesure.

SENSIBILITÉ ET PRÉCISION

La méthode décrite permet de déceler 0.4 mg de fluor par litre de la solution initiale.

Dans les conditions opératoires que nous utilisons, on obtient le maximum de précision en partant d'une solution qui contient de 50 à 80 mg de fluor par litre. Pour des teneurs inférieures à 50 mg par litre, l'abaissement de densité optique dû aux ions fluorhydriques est trop faible et l'erreur due au photocolorimètre

Bibliographie p. 89/90.

devient supérieure à 0.5%; pour des teneurs en fluor supérieures à 80 mg par litre, la réaction devient moins sensible et l'erreur relative augmente. Dans les meilleures conditions les résultats sont corrects à 0.3% près.

APPLICATIONS

L'application de la méthode que nous avons décrite est limitée au dosage des ions fluorhydriques dans l'acide fluorhydrique et dans les fluorures alcalins.

Dans la plupart des cas, une séparation préalable des ions fluorhydriques est nécessaire.

II. DOSAGE DES IONS FLUORHYDRIQUES EN PRÉSENCE D'IONS GÊNANTS

IONS GÊNANTS[68–76, 24, 25]

Cations. Tous les cations sauf les alcalins sont gênants car ils forment avec les ions fluorhydriques, soit des complexes, soit des composés peu solubles. Certains cations tels que Al(III), Fe(III), Sn(IV), Be(II), Zr(IV), Ti(IV) forment des composés particulièrement peu ionisés.

Anions. Tous les anions qui complexent les ions fluorhydriques ou les ions ferriques ou qui forment des sels ferriques peu solubles à p_H 2.9 sont gênants; en particulier les phosphates, borates, sulfates, chlorures et silicates doivent être absents.

Le procédé actuellement le plus pratique pour séparer les ions fluorhydriques des ions gênants consiste à distiller l'acide fluosilicique. Les méthodes habituellement décrites[68–76] y compris celles qui utilisent un entraînement à la vapeur d'eau ne se sont pas montrées satisfaisantes. Nous proposons un mode opératoire nouveau.

DISTILLATION DE L'ACIDE FLUOSILICIQUE

Les expériences décrites dans ce chapitre ont été effectuées à partir de substances synthétiques: acide fluorhydrique titré d'une part, et sels solubles des ions gênants d'autre part. Nous avons vérifié que les conclusions restent inchangées en partant de substances naturelles ou industrielles après attaque convenable.

Principe de la méthode

La solution à analyser, placée dans un ballon à distiller est acidifiée par un acide peu volatil: acide perchlorique, sulfurique ou phosphorique. On distille ensuite à une température bien déterminée et dans des conditions qui dépendent des ions à séparer. L'acide fluosilicique est entraîné par un courant de vapeur

Bibliographie p. 89/90.

d'eau. Le distillat est recueilli dans une solution de soude pour éviter les pertes possibles en acide fluosilicique.

Le mode opératoire complet est décrit p. 87.

Appareil utilisé

L'expérience a montré que l'appareil le plus pratique et le plus efficace est conforme au dessin de la Fig. 2.

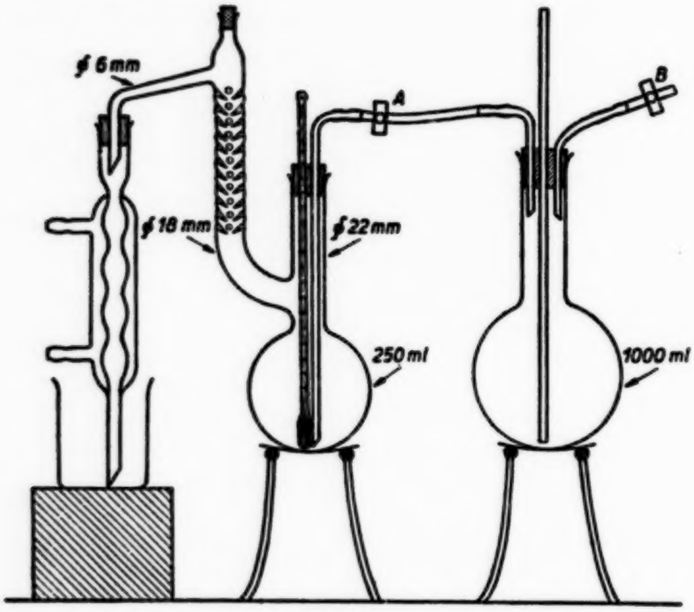


Fig. 2.

Le verre de l'appareil doit être exempt de fluorures et de borates. Les verres „Pyrex" ou „Sibor" ne conviennent pas. Le mieux est d'utiliser un appareil en verre ordinaire.

Remarque. Après un long usage les ballons en Pyrex deviennent utilisables car par attaques successives, les parties superficielles s'appauvrissent en acide borique. L'utilisation de ces ballons ne présente aucune sécurité.

Vitesse de distillation

Lorsqu'on distille, on entraîne mécaniquement des vésicules de solution qui faussent ensuite le dosage colorimétrique. Les tubes à pointes agissant à la fois comme condenseurs à chocs et condenseurs thermiques sont efficaces pour empêcher l'entraînement. Pratiquement un ballon VIGREUX muni d'une colonne latérale garnie de 12 étages de 4 pointes permet de distiller 200 ml de liquide en une heure sans entraînement sensible.

Remarques. Lorsqu'on utilise un appareil présentant des dimensions notablement différentes

Bibliographie p. 89/90.

de celles que nous indiquons, il est utile de faire un essai à blanc afin de vérifier que l'entraînement est négligeable.

Les appareils comportant des dispositifs de barbotage de la vapeur dans le liquide de reflux (appareil de DEVARDA par exemple) ne conviennent pas en général, car une partie de l'acide fluosilicique ne distille pas. Dans ce cas en effet le liquide de barbotage contenant des ions gênants n'est pas à température correcte de distillation.

Quantité de fluor à distiller

Pour gagner du temps il est avantageux dans un appareil déterminé, de distiller des quantités d'acide fluosilicique aussi petites que possible. Nous distillons 15 à 20 mg de fluor dans chaque essai en recueillant un volume de distillat inférieur ou égal à 200 ml.

Il serait possible, sans diminuer la précision du dosage colorimétrique de décrire un mode opératoire utilisant un petit ballon permettant de distiller 5 fois moins de fluor.

Température de distillation et quantité de distillat

La température de distillation à utiliser et la quantité de distillat à recueillir dépendent essentiellement de la nature des ions gênants et de leur concentration.

a. Ions faciles à séparer. Ce sont les ions alcalinoterreux, les phosphates et les sulfates. Après fusion, les fluorures alcalino-terreux sont solubles en milieu acide. Dans ce cas on peut distiller en présence d'acide perchlorique à 135° ou d'acide sulfurique à 165°. La séparation de 18 mg d'ions fluorhydriques est quantitative (à 0.001 près) pour un distillat de 150 ml quelle que soit la concentration des ions gênants.

Remarque. L'acide perchlorique peut donner lieu à des explosions en particulier en présence de traces de matières organiques. Il est prudent d'utiliser de préférence l'acide sulfurique.

β. Ions difficiles à séparer[68–76]. Ces ions sont surtout Al(III), Fe(III), Be(II), Sn(IV), Zr(IV), Ti(IV), Th(IV); ils forment avec les ions fluorhydriques des complexes très stables et de nombreux composés peu solubles. La silice gélatineuse est gênante. En présence de ces ions, la distillation est beaucoup plus difficilement quantitative.

β_1. Ions aluminium. Ayant en vue l'analyse des fluorures d'aluminium et des cryolithes, nous avons surtout étudié l'action perturbatrice des ions aluminium. Nous avons établi expérimentalement les résultats suivants:

a) Influence de l'acide et de la température. Nous rassemblons dans le tableau IV les résultats de l'analyse d'un fluorure d'aluminium synthétique composé de 18 mg de fluor et de 10 mg d'aluminium. Le volume du distillat était de 200 ml.

Nous pouvons tirer les conclusions suivantes:

A une température de distillation bien déterminée et pour une quantité donnée de distillat, la nature de l'acide n'influe pas sur la séparation.

Bibliographie p. 89/90.

TABLEAU IV

Température de la distillation	Efficacité de la distillation		
	Acide perchlorique	Acide sulfurique	Acide phosphorique
135° ± 5°	90 à 94%	90 à 94%	90 à 94%
165° ± 5°		97%	97%
200° ± 5°			99.7 à 100.3%

La distillation de l'acide fluosilicique est quantitative lorsque la température est maintenue à 200°. Elle est d'autant moins bonne que la température est plus basse[70].

Pratiquement, avec l'acide sulfurique il n'est pas possible de distiller à une température supérieure à 165°. Au-dessus de cette température, de l'acide sulfurique distille et gêne la colorimétrie. L'acide phosphorique permet de distiller jusqu'à 200° ou plus.

b) Influence de la quantité d'ions aluminium. Nous rassemblons dans le tableau V les résultats de la séparation de 18 mg d'ions fluorhydriques en présence de quantités variables d'ions aluminium. La température de distillation était de 200°; le volume de distillat était de 200 ml.

TABLEAU V

Rapport $\frac{\|F^-\|}{\|Al^{+3}\|}$	Cryolithe 6	Fluorure 3	2	1
Efficacité de la distillation	100%	100%	100%	99.3%

Nous voyons que dans ces conditions la distillation est totale pour les composés renfermant au moins 2 ions fluorhydriques pour un ion aluminium. Pour les composés plus riches en aluminium il y a lieu d'augmenter le volume du distillat ou de diminuer la quantité de fluor à distiller.

En résumé, la séparation du fluor sous forme d'acide fluosilicique dans les fluorures d'aluminium et composés moins riches en aluminium est pratiquement quantitative dans les conditions expérimentales que nous avons décrites.

β_2. *Autres ions*[70, 74]. Nous avons étudié la séparation du fluor en présence de

Be(II) et Ti(IV). Dans les conditions que nous avons mises au point la séparation du fluor est quantitative lorsqu'on part des composés BeF_2 et TiF_4.

La silice en petite quantité ne gêne pas dans les conditions que nous avons décrites.

γ. Ions impossibles à séparer. Ce sont les ions formant des acides volatils (acide chlorhydrique par exemple) et les ions formant des acides complexes volatils avec le fluor (acide fluoborique par exemple). Les molécules formées distillent avec l'acide fluosilicique et perturbent le dosage colorimétrique. Il est possible d'empêcher la distillation de l'acide chlorhydrique en précipitant préalablement les chlorures par addition de sulfate d'argent[24, 25, 71].

DOSAGE DES IONS FLUORHYDRIQUES APRÈS DISTILLATION

Suivant les conditions de la distillation (température et composition de la phase liquide) la vapeur émise par la solution contient des proportions variables d'acide fluosilicique, de fluorure de silicium et d'acide fluorhydrique[74]. Le distillat étant recueilli dans une solution alcaline, les complexes fluorés du silicium sont théoriquement détruits avec formation de silice colloïdale et libération de fluorure.

Pratiquement, nous avons montré qu'après distillation en l'absence d'ions gênants, nous retrouvons par dosage colorimétrique une quantité de fluor inférieure à la quantité théorique de 2% environ. Ce fait peut s'expliquer en admettant d'une part qu'en milieu alcalin les complexes fluorés du silicium ne sont pas complètement détruits, et d'autre part que la silice colloïdale formée réagit en milieu acide (p_H 2.9 au moment du dosage colorimétrique) sur l'acide fluorhydrique pour reformer l'acide fluosilicique.

La silice colloïdale formée par destruction de l'ion fluosilicique n'introduit aucune densité optique parasite à la concentration utilisée dans le dosage colorimétrique. Nous avons établi ce résultat de la façon suivante:

Une solution de fluorure de sodium contenant 25 mg de fluor par litre a la même densité optique (à 0.001 près) qu'une solution de fluosilicate de sodium de même concentration et amenée à p_H 10.

Une solution de silicate de concentration correspondant aux essais précédents et amenée à p_H 3 a une densité optique égale à celle de l'eau distillée.

Nous avons vérifié que dans des conditions variées de distillation avec une quantité déterminée d'ions fluorhydriques nous avions des résultats parfaitement reproductibles. Il suffit donc pour tenir compte de l'influence perturbatrice des complexes fluorés du silicium, d'établir une courbe d'étalonnage en utilisant un distillat connu en lieu et place de la solution étalon de fluorure (voir mode opératoire page 87).

ATTAQUE DES COMPOSÉS FLUORÉS

Dans le cas des fluorures d'aluminium, des cryolithes et des fluorures de calcium, la méthode d'attaque la plus correcte consiste à fondre le produit avec de la soude dans un creuset d'argent.

L'attaque est d'autant plus rapide et plus complète que les grains sont plus petits. Pour les fluorures difficiles à attaquer (cryolithe par exemple) il est nécessaire que le produit passe complètement au tamis 200 (Prolabo). Lorsque les grains sont plus gros, l'attaque est difficilement complète.

La fusion s'effectue de préférence dans un creuset d'argent. Pour 250 à 300 mg de fluorure, on utilise 5 g de soude; dans ces conditions l'attaque est complète en 45 minutes.

Après refroidissement et reprise par l'eau tiède, on prélève sans filtrer une partie aliquote pour effectuer la distillation. Lorsque le produit contient des composés insolubles en milieu alcalin il reste un résidu généralement colloïdal; il suffit d'agiter la solution pour en prélever une partie aliquote homogène.

Remarques. Lorsque le composé à analyser est soluble dans les acides concentrés, il est possible de faire l'attaque directement dans le ballon à distillation[68, 77].

L'attaque par les carbonates alcalins fondus n'est en général pas assez énergique pour faire passer en solution tous les ions fluorhydriques.

L'attaque par le mélange de carbonates et de silice est inutilisable, car il se forme au moment de l'acidification de la silice colloïdale en quantité importante qui gêne la distillation de l'acide fluosilicique.

Avant d'effectuer la distillation, on ajoute un excès d'acide sulfurique ou phosphorique concentrés. Dans la plupart des cas, il se reforme des composés fluorés peu solubles. Ces précipités colloïdaux sont très réactifs et ne gênent pas la distillation de l'acide fluosilicique. Nous l'avons vérifié en utilisant les fluorures étalons, en particulier une cryolithe naturelle pure analysée par une méthode indirecte.

MODE OPÉRATOIRE GÉNÉRAL

Réactifs (voir p. 78)

Attaque du composé

Peser exactement un poids de fluorure contenant environ 170 mg de fluor, finement pulvérisé (tamis Prolabo 200), dans un creuset d'argent. Ajouter environ 5 g de soude en pastilles. Fondre doucement pour éviter les projections. Lorsque la masse est fondue, poursuivre l'opération pendant 45 minutes en agitant fréquemment. Laisser refroidir. Reprendre le résidu en ajoutant de l'eau distillée dans le creuset. Chauffer légèrement pour hâter la dissolution. Verser le contenu du creuset dans une fiole jaugée de 100 ml. Rincer soigneusement le creuset avec de l'eau distillée. Compléter le volume à 100 ml.

Distillation

Prélever 10 ml de la solution précédente. Les verser dans le ballon à distiller contenant un peu de coton de verre. Ajouter très lentement 40 ml d'acide phosphorique concentré en refroidissant le ballon sous un courant d'eau. Il est indispensable que la solution ne s'échauffe pas pour éviter de perdre de l'acide fluosilicique. Monter l'appareil à distillation (voir Fig. 2, p. 82). Placer sous le réfrigérant un bécher de 250 ml de telle façon que l'extrémité du biseau touche le fond du bécher. Verser dans le bécher environ 25 ml de soude dixième normale et 6 gouttes de phénolphtaléine. Serrer la pince A. Chauffer le ballon à distiller et la bouilloire. Lorsque la température à l'intérieur du ballon atteint 195°, desserrer la pince A et serrer la pince B pour faire passer la vapeur dans la solution. Maintenir la température à 200° ± 5° en agissant sur le chauffage du ballon, et régler l'arrivée de vapeur pour qu'il distille environ 200 ml en une heure. Si au cours de la distillation, la phtaléine se décolore, ajouter au distillat quelques ml de soude dixième normale. Lorsque le volume total atteint environ 200 ml, abaisser le bécher contenant le distillat et continuer la distillation pendant 5 minutes. Rincer extérieurement l'extrémité du réfrigérant. Verser le contenu du bécher dans une fiole jaugée de 250 ml et compléter le volume à 250 ml.

Colorimétrie

Prélever 50 ml de tampon monochloracétique et 10 ml de réactif. Les verser dans une fiole jaugée de 100 ml.

Prélever 25 ml du distillat précédent. Les verser dans un bécher de 100 ml. Ajouter de l'acide perchlorique environ dixième normal, goutte à goutte, jusqu'à décoloration de l'indicateur. Verser le contenu du bécher dans la fiole de 100 ml. Amener la solution à la température t, compléter le volume à 100 ml.

Mesurer la densité optique de la solution à la température t (à 1 degré près) à l'aide d'un photocolorimètre Jouan équipé d'une cuve de 1 cm de longueur et de l'écran 13 (wratten 61). Porter la valeur trouvée sur la courbe d'étalonnage, établie à t degrés, pour obtenir le titre en mg de fluor par litre de la solution ayant servi à la mesure.

Remarque. Avant d'effectuer une série de mesures, il est indispensable:
1. de vérifier le bon fonctionnement de l'appareil;
2. de vérifier que le réactif présente une densité optique normale à la température utilisée. Suivre à cet effet le mode opératoire précédent (Colorimétrie) sans ajouter de fluorure.

Courbe d'étalonnage

Pour construire la courbe d'étalonnage, utiliser le mode opératoire déjà décrit (voir p. 79). Remplacer la solution de fluorure étalon par la solution préparée de la façon suivante:

Peser exactement environ 1 g d'acide fluorhydrique normal titré, dans un creuset de platine. Verser cette solution dans le ballon à distiller et poursuivre l'opération suivant le mode opératoire général (Distillation).

Bibliographie p. 89/90.

Le dosage complet du fluor demande 2 heures en partant d'un échantillon pulvérisé convenablement.

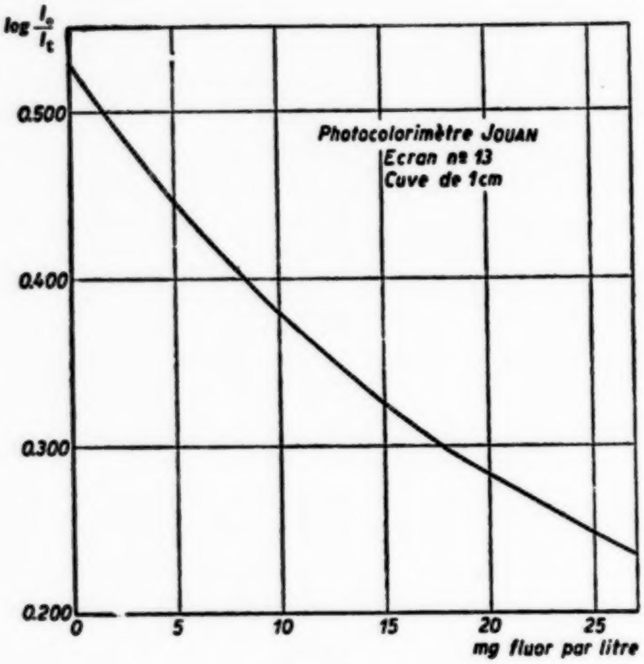


Fig. 3

Sensibilité et précision: Voir page 80.

Applications

Nous avons appliqué cette méthode à l'analyse de divers échantillons de cryolithes, de fluorures d'aluminium et de fluorures de calcium. Il est probable que la méthode pourrait s'appliquer sans modification à d'autres composés.

Nous remercions la Compagnie Alais, Froges et Camargue pour l'aide matérielle qu'elle nous a fournie, et nous exprimons notre profonde gratitude au Professeur G. Charlot qui nous a aidés dans l'élaboration du présent travail.

RÉSUMÉ

Nous décrivons une méthode de dosage colorimétrique des ions fluorhydriques basée sur l'affaiblissement de la teinte du complexe ferrisulfosalicylique par formation de complexes ferrifluorhydriques.

Nous avons étudié l'influence des ions gênants en particulier des ions aluminium et leur séparation par distillation de l'acide fluosilicique. Nous proposons un nouveau mode opératoire quantitatif qui permet d'obtenir des résultats à ± 0.3% (erreur relative).

Nous avons appliqué cette méthode à l'analyse des fluorures de calcium et d'aluminium et des cryolithes.

Bibliographie p. 89/90.

SUMMARY

A method is described for the colorimetric determination of hydrofluoric ions. It is based on the discolouration of the ferrisulfosalicylic complex by the formation of ferrihydrofluoric complexes.

The action of inhibiting ions, especially of aluminium, has been studied and their separation by distillation with fluosilicic acid have been studied. A new quantitative procedure is proposed, giving results with ± 0.3% of relative error.

This method has been applied to the analysis of calcium and aluminium fluorides and of cryolites.

ZUSAMMENFASSUNG

Eine Methode zur kolorimetrischen Bestimmung der Fluorwasserstoffionen wurde beschrieben. Sie gründet sich auf die Abschwächung der Färbung des Ferrisulfosalicylkomplexes durch Bildung von Ferrifluorwasserstoffkomplexen.

Der Einfluss störender Ionen, insbesondere von Aluminium und deren Abtrennung durch Destillation mit Fluorsiliciumsäure wurde untersucht. Eine neue quantitative Arbeitsweise wird vorgeschlagen, welche Ergebnisse mit einem relativen Fehler von ± 0.3% zu erreichen erlaubt.

Diese Methode wurde auf die Analyse von Calcium- und Aluminiumfluorid und von Kryolithen angewendet.

BIBLIOGRAPHIE

[1] Revue des diverses méthodes: G. Charlot et D. Bezier, *Méthodes modernes d'analyse quantitative minérale*, 2ème édition 1949, Masson et Cie Editeurs, p. 444.
I. M. Kolthoff et V. A. Stenger, *Volumetric Analysis*, 2ème édition 1947, Vol. 2, Interscience Publishers Inc., p. 198, 270, 320.
E. Rinck, Séparation et dosage du fluor. *Bull. soc. chim. France* (1948) 305.
[2] Meyer et Schulz, *Z. angew. Chem.*, 38 (1925) 203.
[3] *Handbuch für das Eisenhüttenlaboratorium*, 1 (1939) 17, 134, 153.
[4] R. Geyer, *Z. anorg. Chem.*, 252 (1943) 42.
[5] J. Fischer et H. Peisker, *Z. anal. Chem.*, 95 (1933) 225.
[6] F. Specht, *Z. anorg. Chem.*, 231 (1937) 181.
F. Specht et Horning, *Z. anal. Chem.*, 125 (1943) 161.
[7] Kappenberger, *Aluminium*, 24 (1942) 428.
[8] Gooch et Kobayashi, *Am. J. Sci.*, 45 (1918) 370.
[9] L. Domange, *Bull. soc. chim., France*, 9 (1942) 96.
[10] W. Siegel, *Z. angew. Chem.*, 42 (1929) 856.
[11] Treadwell et Koch, *Z. anal. Chem.*, 43 (1904) 494.
[12] L. Schucht et W. Moller, *Ber.*, 39 (1906) 3693.
[13] Travers, *Compt. rend.*, 173 (1921) 714, 836.
[14] E. Bayle et L. Amy, *Compt. rend.*, 188 (1929) 792.
[15] A. Kurtenacker et W. Jurenka, *Z. anal. Chem.*, 82 (1930) 210.
[16] P. Fuchs, *Chem. Ztg.*, 65 (1941) 493.
[17] Greef, *Ber.*, 46 (1913) 2511.
[18] Treadwell et Koch, *Helv. Chim. Acta*, 8 (1925) 500.
[19] W.Uebel, *Chem. Ztg.*, 49 (1925) 701.
[20] H. H. Willard et O. B. Winter, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 5 (1933) 7.
[21] W. D. Armstrong, *J. Am. Chem. Soc.*, 55 (1933) 1741.
[22] W. M. Hoskins et C. A. Ferris, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 8 (1936) 6.
[23] Matuszak et Brown, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 17 (1945) 100.
[24] W. F. Eberz, F. C. Lamb et C. E. Lachele, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 10 (1938) 259.
[25] W. D. Armstrong, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 8 (1936) 384.

[26] McClure, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 11 (1939) 171.
[27] Rowley et Churchill, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 9 (1937) 551.
[28] D. S. Reynolds et W. L. Hill, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 11 (1939) 21.
[29] D. Dahle, R. U. Bonnar et H. J. Wichmann, *J. Assoc. Offic. Agr. Chemists*, 21 (1938) 459, 468.
[30] W. A. Sachajewski, *Chem. Zentr.*1 (1938) 948.
[31] H. A. Williams, *Analyst*, 71 (1946) 175.
[32] J. N. Frers et H. Lauckner, *Z. anal. Chem.*, 110 (1937) 251.
[33] De Boers et Basart, *Z. anorg. Chem.*, 152 (1926) 203.
[34] R. Charonnat, *Compt. rend.*, 199 (1934) 1620.
[35] W. W. Scott, *Ind. Eng. Chem.*, 16 (1924) 703.
[36] J. I. Hoffman et G. E. F. Lundell, *Bur. Standards J. Research*, 3 (1929) 589.
[37] F. G. Hawley, *Ind. Eng. Chem.*, 18 (1926) 573.
[38] I. Tananajew, *Z. anal. Chem.*, 99 (1934) 21.
[39] R. Lang et J. Messinger, *Ber.*, 63 (1930) 142.
[40] G. Batchelder et M. Meloche, *J. Am. Chem. Soc.*, 53 (1931) 2131.
[41] G. Jander et J. Harms, *Z. Elektrochem.*, 42 (1936) 315.
[42] M. L. Nichols et J. S. Olsen, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 15 (1943) 342.
[43] R. Flatt, *Helv. Chim. Acta*, 20 (1937) 894.
[44] A. Langer, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 12 (1940) 511.
[45] J. M. Sanchis, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 6 (1934) 134.
[46] W. L. Lamar et C. G. Seegmiller, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 13 (1941) 901.
[47] W. L. Lamar, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 17 (1945) 148.
[48] F. Richter, *Z. Anal. Chem.*, 124 (1942) 161.
[49] I. M. Kolthoff et M. E. Stansby, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 6 (1934) 118.
[50] O. M. Smith et H. A. Dutcher, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 6 (1934) 61.
[51] N. K. Smit, *Chem. Trade J.*, 71 (1922) 325.
[52] M. D. Foster, *J. Am. Chem. Soc.*, 54 (1933) 4464 et *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 5 (1933) 234.
[53] H. V. Smith, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 7 (1935) 23.
[54] J. J. Fahey, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 11 (1939) 363.
[55] P. Urech, *Helv. Chim. Acta*, 25 (1942) 1115.
[56] W. D. Armstrong, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 5 (1933) 300.
[57] M. Kortüm et Seiber, *Angew. Chem.*, 59 (1947) 159.
[58] D. Monnier, Y. Rusconi et P. Wenger, *Helv. Chim. Acta*, 29 (1946) 521.
[59] Steiger, *J. Am. Chem. Soc.*, 30 (1908) 219.
[60] Merwin, *Am. J. Science*, 28 (1909) 119.
[61] D. Dahle et H. J. Wichmann, *J. Assoc. Offic. Agr. Chemists*, 16 (1933) 612, 619.
[62] D. Dahle, *J. Assoc. Offic. Agr. Chemists*, 20 (1937) 505.
[63] D. Monnier, R. Vaucher et P. Wenger, *Helv. Chim. Acta*, 31 (1948) 929.
[64] R. T. Foley et R. C. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.*, 70 (1948) 1195.
[65] C. Bertin, *Bull. soc. chim. France*, à paraître 1949.
[66] R. T. Foley et R. C. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.*, 71 (1949) 909.
[67] A. K. Babko et K. E. Kleiner, *J. Gen. Chem. U.S.S.R.*, 17 (1947) 1259; *C. A.*, 42 (1948) 1840.
[68] H. H. Willard et O. B. Winter, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 5 (1933) 7.
[69] G. A. Markowa, *Chem. Zentr.*, 11 (1938) 361.
[70] D. Dahle et H. J. Wichmann, *J. Assoc. Offic. Agr. Chemists*, 19 (1936) 313, 320.
[71] F. J. McClure, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 11 (1939) 171.
[72] J. M. McClendon et Foster, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 13 (1941) 280.
[73] H. H. Willard, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 14 (1942) 234.
[74] F. Richter, *Z. anal. Chem.*, 124 (1942) 192.
[75] H. V. Churchill, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 17 (1945) 720.
[76] W. B. Huckabay, E. T. Welch et A. V. Metler, *Anal. Chem.*, 19 (1947) 154.
[77] W. G. Gilkey, H. L. Robs et H. V. Hansen, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, (1936) 8.

Reçu le 18 juillet 1949

TETRABROMOPHENOLPHTHALEIN SODIUM AS A COLORIMETRIC REAGENT FOR CUPRIC ION

by

ROGER HORVAI

Department of Dermatology, University of Szeged (Hungary)

For the rapid routine colorimetric determination of copper in small amounts several highly sensitive reagents are available. These extremely sensitive reagents are only applicable in the case of measuring very small quantities of cupric ion. For larger quantities these sensitive reagents cannot be used without measuring small aliquot portions of the sample. For these higher ranges a new reagent, tetrabromophenolphthalein sodium, was investigated.

Cupric ion gives with tetrabromophenolphthalein sodium an ochre-yellow colour[1]. This paper deals with the investigation of this reagent in the determination of cupric ion in the higher ranges described above.

Solution required

Electrolytic deposition showed the concentration of the stock copper sulfat solution (copper sulfat, *pro anal.*, MERCK). The various test solutions were obtained by suitable dilutions.

The solution of tetrabromophenolphthalein sodium reagent was prepared by dissolving 0.2 g of the substance in 100 ml of water redistilled from a glass apparatus. It is advisable always to work with fresh solution.

Apparatus used

Volumetric flasks: which are to be cleaned accurately. Capacity 5 ml.

Colorimeter: a filter photometer (ZEISS–PULFRICH) was employed for colorimetric observations, using the colour filter with maximum transmission at 430 mμ and cells with a solution thickness of 10 mm.

Effect of excess reagent

Fig. 1 shows the effect of increasing the concentration fixed at 100 μg. The ordinates are the extinctions as a function of the quantities of copper introduced.

---

[1] E. A. KOCSIS UND R. HORVAI, *Mikrochemie*, 29 (1941) 53.

As can be seen the colour development is independent of the excess reagent.

The break in the curve just preceding complete colour development is as yet unexplained. No speculation is now being advanced.

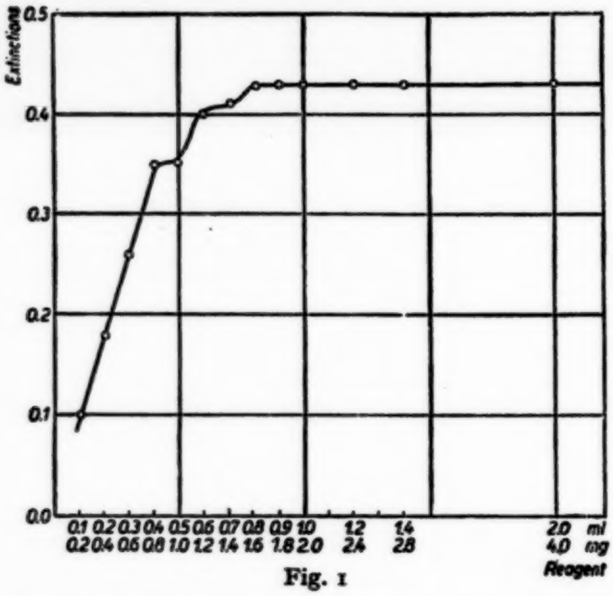


Fig. 1

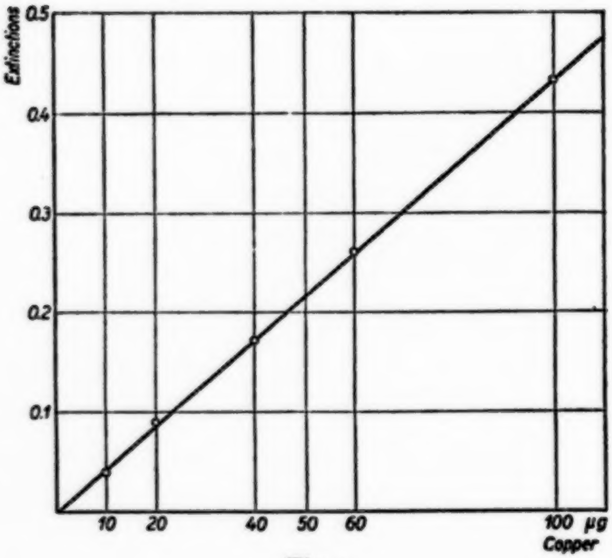


Fig. 2

Conformity to Beer — Lambert's law

Extinction values were taken with the copper concentration ranging from 0–100 μg. The results gave a straight line (Fig. 2), showing that the colour reaction conforms to BEER–LAMBERT's law over the entire concentration range investigated.

Procedure

Pipette 1 ml of the investigated solution into a volumetric flask of 5 ml capacity. Add 1 ml of reagent to this solution, mix it and complete to 5 ml. After a short mixing the mixture must be allowed to stand several minutes to permit the colour development, then measure the extinction of the coloured solution, with a cell of 10 mm solution thickness, at 430 mμ, against the blank. The amount of cupric ion is obtained from the calibration curve previously prepared.

Observations over a period of 72 hours reveal that the colour is perfectly stable during that time.

Iron and aluminium interfere.

SUMMARY

The possibility of using tetrabromophenolphthalein sodium as a colorimetric reagent for cupric ion has been investigated. The ochre-yellow colour is independent of the amount of the excess reagent. It is stable and conforms to BEER–LAMBERT's law.

RÉSUMÉ

On a examiné la possibilité d'emploi du tétrabromophénolphtaléate de sodium comme réactif colorimétrique de l'ion cuivre (II). La couleur jaune ocre est indépendante de l'excès de réactif. Elle est constante et elle suit la loi de BEER–LAMBERT.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wurden Versuche angestellt um zu prüfen, ob das Tetrabromphenolphtalein Natrium als kolorimetrisches Reagens für das Cupri-ion zu gebrauchen ist. Die ockergelbe Farbe ist — unabhängig von dem Überschuss des Reagens — beständig und gehorcht dem BEER-LAMBERT'-schen Gesetz.

Received July 24th, 1949

A RAPID DETERMINATION OF URANIUM

by

ROBERT RASIN-STREDEN

Analytical laboratory of the Treibacher Chemische Werke A.G., Treibach, Kärnten (Austria)

PREFACE

The following is a report on a method for the determination of Uranium which has been prepared in our analytical laboratory in 1942 and 1943[16]. Its simplicity and efficiency seems to warrant a publication, although a couple of years have elapsed since.

INTRODUCTION

The determination of small amounts of uranium in substances containing little uranium *e.g.* in intermediate products and residues of plant production as well as in uranium bearing tailings in mining, often meets with considerable difficulties owing to the presence of interfering elements which must be removed by more or less complicated methods. The difficulties of the *gravimetric* methods are mainly the contamination of the final oxide (U_3O_8) with perceptible amounts of silica, alumina, and vanadium oxides which can not be removed completely by precipitation with sodium carbonate. In order to obtain accurate results these impurities must be estimated exactly, and their weight deducted from that of U_3O_8. These difficulties increase obviously in inverse proportion to the amount of uranium present. *Volumetric* methods, as *e.g.* the reduction of uranium to the tetravalent state and subsequent titration with potassium permanganate[3], can not be used in the presence of vanadium (*e.g.* in carnotite ores) without previous separation. *Potentiometric* methods[8] for simultaneous estimation of uranium and vanadium are not reliable, if only small amounts are present. *Colorimetric* methods based on reactions of uranyl salts with organic compounds[7, 9] or potassium ferrocyanide[1, 12] are interfered with by the presence of iron, phosphates *etc.*, and their applicability is small. A new *photometric* determination of U with KCNS[2] and a *fluorescence test* for U in aqueous solutions[11] have been published recently. A *photometric method using NaOH and* H_2O_2[10] was brought to the attention of the author after completion of the present work.

The method as described in the following is based on a reaction of uranyl salts published by O. HACKL[4] in 1940. If hydrogen peroxide is added to a solution of

References p. 106.

an uranyl salt (U VI) in the presence of an excess of sodium carbonate, a yellow to yellowish-red coloration is produced. The intensity of this coloration is proportional to the amount of U present. A solution containing a certain amount of U per ml is made up, and the tint given to this solution by H_2O_2 is used as standard. The amount of U in the solution under test is estimated by treating it with an equal amount of H_2O_2 and comparing the intensities of colour of the two solutions in a colorimeter. The accuracy of the estimation is increased by application of photometric methods and by using a chart of curves which result from plotting the concentration of U or U_3O_8 against the absorption of the violet rays, as measured by any suitable optical or photoelectric photometer.

Apparatus

The work as reported in this paper has been done using a "PULFRICH-Photometer" of ZEISS-Jena, and accordingly *the graphs in this paper refer to this apparatus*. This photometer is described and illustrated in various manuals and textbooks on analysis and photometry, as well as in circulars of ZEISS[14, 15]. Monochromatic light was used. This was obtained with the mercury lamp and filter S43 (Mercury line 436 mμ).

Besides the PULFRICH photometer other types of photometric or photoelectric apparatus can be used. For guidance it should be stated, however, that apparatus operating with monochromatic light (monochromators, or spectral lamps with blocking filters), are preferable to those operating only with spectrum colour filters. The graphs of optical density then represent straight lines, even at higher concentrations. If a photometer is used operating with an incandescent bulb and spectrum colour filters (filter photometer) the accuracy of the values obtained is highly dependent on the constancy of the voltage, and a drift with the increasing age of the bulb is noticed. Moreover the curves of optical density fall off the straight line at higher concentrations, owing to the minor spectral purity of the light[5].

Preliminary Experiments with Pure Uranium Solution

The absorption spectrum of the yellow to yellow-reddish U–H_2O_2 coloration exhibits a great absorption of the blue and violet part of the visible spectrum, increasing toward the shortwave end of the visible range. The peak of absorption was found to be obviously beyond the visible range in the ultra violet portion of the spectrum. The measurings performed with the filter S43 therefore do not represent the absorption at its maximum, but are recorded on the ascendent slope of the curve, and the coefficient of optical density (optical density divided by light path) is not constant but is subject to a drift increasing with decreasing length of liquid[13]. The values of optical density on which the graphs are based, have been measured against a reference solution containing the same amounts of uranium and sodium carbonate as the solution under test but without additions of H_2O_2.

By this method the interference from the small amounts of chromate and the influence of the yellow tint produced by uranyl salts in excess sodium carbonate without addition of H_2O_2 are eliminated. The optimum conditions of coloration and stability have been found to be: 2.5 g Na_2CO_3 in excess, and 5 ml 3% H_2O_2 in a total volume of 100 ml. By application of cells of 1 and 5 cm lengths a range from 0.5 up to 60 mg U in 100 ml is covered by the measurements. The coloration is stable for two hours and even admits of being boiled for two minutes. On prolonged boiling the coloration bleaches out. Moderate variations of H_2O_2 and sodium carbonate concentration do not affect the extinction. Moreover, it has been found that the presence of phosphates effects an increasing stability of H_2O_2 in alkaline solutions, and accordingly the disagreeable formation of oxygen bubbles is cut down, or in many cases overcome entirely. Therefore an addition of phosphates has been used in all determinations.

Calibration Curves

The curves of optical density have been constructed in the following way:

Equal portions of a standard solution of $UO_2(NO_3)_2$ (about 1 g U/l) are measured into two 100 ml volumetric flasks (A and B). Both solutions are then neutralized to litmus with a solution of sodium carbonate.

Then are added:

To Flask A	*To Flask B*
25 ml solution of sodium carbonate in excess (see page 103)	25 ml sodium carbonate solution in excess
10 ml Na_2HPO_4 solution	10 ml Na_2HPO_4 solution
5 ml H_2O_2 (3%)	

The flasks are filled to volume and mixed thoroughly. The solution in flask B

TABLE I

THE EFFECT OF URANIUM CONTENT AND CELL LENGTH ON ABSORPTION

mg U/ 100 ml	mg U_3O_8/ 100 ml	Length of Liquid L cm	Optical Density D	Coefficient of Optical Density $K = \frac{D}{L}$
1.04	1.23	4.998	0.1165	0.0233
5.21	6.15	4.998	0.615	0.123
		1.001	0.135	0.135
10.42	12.3	4.998	1.194	0.239
		1.001	0.270	0.270
26.05	30.75	1.001	0.618	0.617
36.48	43.05	1.001	0.858	0.857
46.9	55.4	1.001	1.075	1.074
52.1	61.5	1.001	1.195	1.194

is used as reference solution. Optical density readings are taken at 436 mμ. This procedure is repeated, varying the amounts of U. (For particulars see procedure described below). The results are tabulated in Table I, which also illustrates the effects of varying cell length.

The mg U/100 ml and mg U_3O_8/100 ml respectively, plotted against the optical density in a coordinate system, form the calibration curves in Fig. 1. This graph represents the U and U_3O_8 curves obtained with 5 cm light path. The curves are straight lines, running through the O of the coordinate system. The coloration therefore complies with **Beer's** Law within the investigated range. On account of the variation of the coefficient of optical density (see Table I, last column) each length of liquid requires a graph of its own. The best results, however, can be obtained with the 5 cm cell, permitting of the highest accuracy of measuring, as errors caused by sparse micro-bubbles of oxygen sticking to the walls of the cell do not affect the results.

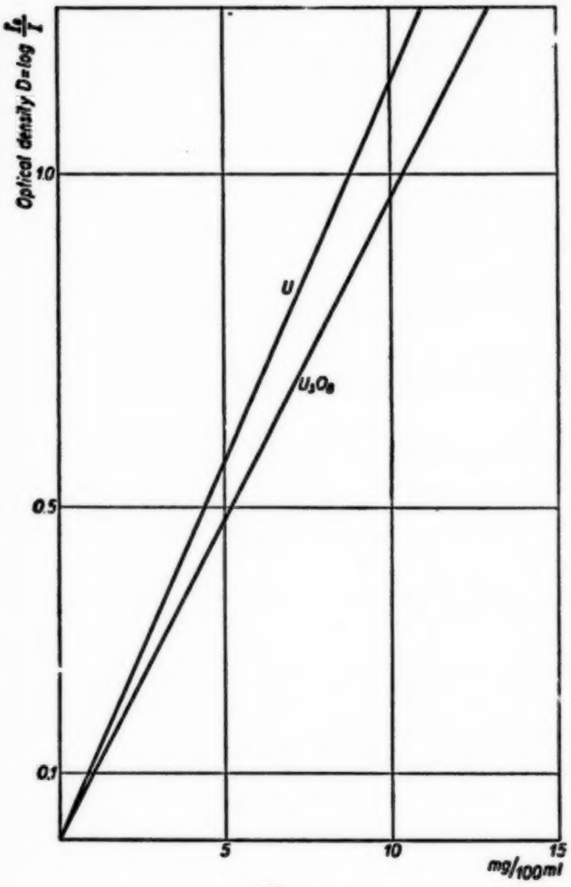


Fig. 1

The Influence of Interfering Elements

Hackl[4] has published investigations on the influence of interfering elements. But the concentrations of uranium as well as of interfering elements he refers to, are only on the small scale of rock analysis. A photometric routine determination, however, had to consider essentially higher concentrations of interfering compounds. Therefore the various sources of interference have been investigated once more and completed. The results obtained are reported in the following summary:

Presence of Mo, W, Cu, Co, Ni, Fe, Ti, Ce, PO_4, SiO_2, F.

Mo and *W* produce faint yellow colorations, if H_2O_2 is added to their solutions in an excess of sodium carbonate. Yet these colorations fade when heated to boiling point (difference from U). In this case, however, a bleaching action is exerted on the uranium coloration too, thus preventing a determination of uranium. The colorations produced by Mo and W fade within an hour. Traces of Mo and W, therefore, do not cause noticeable errors. Higher amounts, however, must be separated out in the usual way.

Cu does not interfere as the bulk is separated out along with Fe by precipitation with H_2O_2 and Na_2CO_3. Traces remaining in solution do not interfere at all.

Fe is separated out by a $H_2O_2 + Na_2CO_3$ precipitation. Traces remaining in solution do not interfere, if measurements are taken against a reference solution.

Co and *Ni* are precipitated along with Fe. *Al* does not interfere, if small amounts are present. *Ti* is separated by the sodium carbonate precipitation and, besides, produces no coloration with H_2O_2 in alkaline solution.

Ce is coprecipitated and entrained with Fe and does not, therefore, interfere.

Phosphates do not interfere up to 140 mg PO_4/100 ml. Higher concentrations exert a bleaching action on the uranium colour. The stabilizing action of phosphates on H_2O_2 has been mentioned already.

Soluble Silicates do not interfere up to 60 mg SiO_2/100 ml. Above 60 mg SiO_2/100 ml the depth of colour falls off rapidly.

Fluorides do not vitiate the uranium tint up to 10 mg F/100 ml. From 10 to 50 mg F/100 ml a slight bleaching action is to be recorded, above 50 mg the uranium coloration starts fading rapidly.

Since 5 to 15 mg U are used for a determination as a rule it is obvious that the above mentioned impurities do not affect the U-determination, unless their concentration amounts to a multiple of the uranium present.

The determination, however, is seriously interfered with by the presence of a bulk of aluminum, considerable amounts of chromium, and by vanadium. These compounds involve a change of procedure which is covered in the following paragraphs.

Presence of a Bulk of Aluminum

Large amounts of Al_2O_3 are not likely to be encountered in uranium ores and ordinary products of the uranium plant process. Yet they may occur in slags *etc.* In this case the separation cannot be achieved by the usual sodium carbonate precipitation, as the soluble uranate is always entrained with the bulk of alumina. Also the separation of aluminum by an excess of sodium hydroxide miscarries, as the sodium uranate *proves considerably soluble* in the bulk of NaOH necessary for dissolving the alumina. Yet Al can be separated out as $AlCl_3 . 6H_2O$ by gassing a solution of the chlorides with HCl gas. Nitrates and sulphates interfere with this precipitation and must be removed at first. The following procedure is recommended therefore:

U and Al are separated by double precipitation with NH_4OH and redissolving in HCl. The final HCl solution is taken just to dryness, the residue taken up in conc. HCl and warmed until a clear solution is formed. This solution is transferred into a small (100 ml) ERLENMEYER flask with a spout and a current of dry HCl gas is passed over the surface. $AlCl_3.6H_2O$ comes down as a white crystalline precipitate. (Cool in an ice bath or in cold water!) The precipitate is filtered off on a glass filtering crucible and washed with cooled conc. HCl (saturated with HCl gas). The filtrate is taken to dryness, dissolved in water, and the U-determination is carried on as usual. By this procedure the bulk of aluminum is separated out, and small amounts remaining in the filtrate do not interfere with the U-determination.

Presence of Chromium

Small amounts of the yellow tinted CrO_4^{-2} ion do not interfere with the uranium colour, if measurements are taken against a reference solution. Yet, if the amount of chromium present is of the same order as the uranium content, it exerts a decreasing action on the uranium absorption. Perceptible amounts of Cr must be separated out therefore. The best way is to precipitate U with ammonia in a solution containing chromium in the hexavalent state. As the U-determination generally follows a previous separation of Fe with $Na_2CO_3 + H_2O_2$, great care must be taken to destroy even the smallest traces of H_2O_2. If H_2O_2 is present *U cannot be recovered completely, neither with* NH_4OH *nor with* $NaOH$. The filtrate of the sodium carbonate precipitation containing chromium and uranium is therefore acidified with dil. HNO_3, 1 ml of a KNO_2 solution is added (300 g KNO_2/l), and the nitrous fumes are boiled off. Thus the H_2O_2 is destroyed entirely. The solution is then reoxidized by adding 0.5 to 1 g $(NH_4)_2S_2O_8$, and the excess is destroyed by boiling, until oxygen bubbles disappear. Ammonia (free of carbonates) is added to the boiling solution, the uranate is filtered off and washed with a 2 per cent solution of ammonium nitrate. The precipitation is repeated, if necessary. The precipitate is then dissolved through the filter with hot dilute nitric acid. The solution is added to a measuring flask and the determination is carried on according to page 103 (Methods of Procedure).

Presence of Vanadium (cf: citation 10)

Under the conditions of the uranium determination vanadium produces a yellow coloration with hydrogen peroxide. The colour is not as intense as that obtained with uranium and fades on boiling the solution. However, the uranium colour is similarly affected. The preliminary sodium carbonate treatment does not remove vanadium completely, appreciable amounts are found in the filtrate along with uranium. In the presence of vanadium a modified procedure has been found satisfactory:

The vanadium content of a solution containing U and V is determined by a suitable method. A calibration curve of the optical density of an alkaline vanadium-hydrogen peroxide solution, is prepared. The optical density in alkaline solution corresponding to the previously determined vanadium is thus obtained and subtracted from the total optical density as obtained in the determination of the uranium-vanadium mixture.

The determination of V can be carried out advantageously by the reaction of V and H_2O_2 in *acid* solution. If H_2O_2 is added to V-salts in acid solution, the well known yellow to yellow-red coloration is produced, whereas uranium does not react in this case.

Therefore the investigations were carried out in the following way:

a. *Calibration curve of the V–H_2O_2 optical density in acid solutions.*

Equal portions of a standard vanadium solution are measured with a pipette into two 100 ml volumetric flasks (A and B). Add to:

Flask A	*Flask B*
10 ml H_2SO_4 (1 : 1)	10 ml H_2SO_4 (1 : 1)
10 ml H_3PO_4 (1 : 1)*	10 ml H_3PO_4 (1 : 1)*
5 ml H_2O_2 (3%)	* To complex traces of iron.

Adjust to volume and mix. Use solution B as reference solution. Read off the optical density at 436 mμ. For constructing the calibration curve repeat procedure, increasing the amount of V in the solution. Plot readings of optical density as ordinates against V concentration on coordinate paper. The graph obtained is shown in Fig. 2. (5 cm cell-length 436 mμ). The calibration curve represents a straight line, BEER's Law applying.

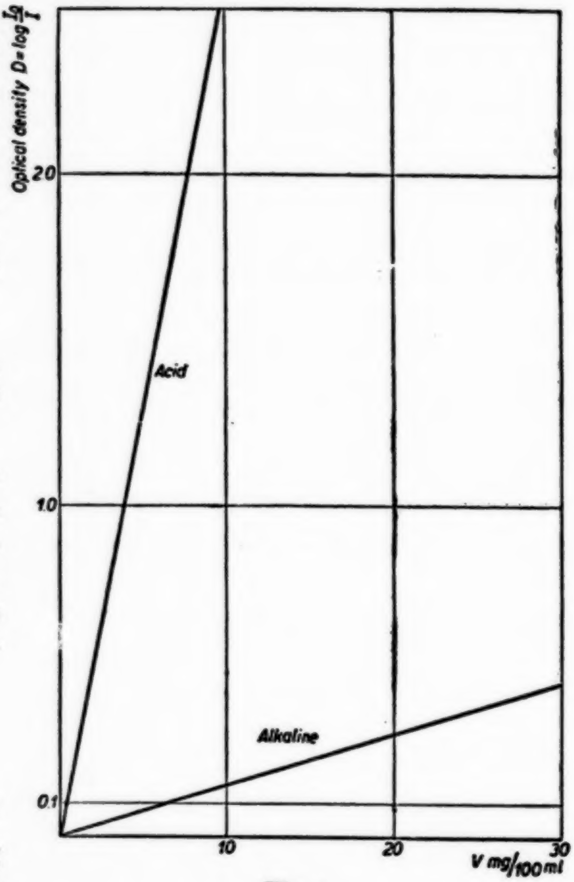


Fig. 2

b. *Calibration curve of the V–H_2O_2 optical density in sodium carbonate alkaline solution.*

Two more equal portions of the standard vanadium solution are measured with a pipette into two 100 ml volumetric flasks (C and D). Both solutions are neutralized to litmus by addition of sodium carbonate solution. Then are added:

to Flask C and D

25 ml Na_2CO_3	solution (10%)
10 ml Na_2HPO_4	solution (20 g p. l)

Both flasks are heated to boiling point and subsequently cooled to room temperature. (By this heating the yellow tinted poly-vanadates are transformed into colourless vanadates). Then add to flask C 5 ml H_2O_2 (3%) and adjust both flasks to volume. Solution D is used as reference solution. Take optical density readings at 436 mμ. Repeat procedure by increasing the V contents of the solution and plot the results obtained against V concentrations as described above. The calibration curve represents a straight line (Fig. 2).

c. The determination of *U in presence of V* is then carried out in the following way:

Equal portions of a solution containing U and V are transferred into four 100 ml volumetric flasks (A, B, C, D). For the determination of V concentration use flasks A and B and proceed according to (a).

For the determination of the optical density of V and U use flasks C and D, and carry on according to (b).

Determine the uranium content after subtracting the optical density obtained for vanadium in the alkaline medium.

Sometimes a different cell length must be used for the determinations AB and CD to obtain the greater accuracy of both V and U. (Note that each cell length requires a calibration curve of its own).

Presence of Chromium and Vanadium

The determination of uranium is carried out according to the above procedure. Chromium is separated first by oxydation to chromate, then uranium is precipitated by NH_4OH.

Since the uranate always entraps considerable amounts of V the determination of U has to be performed in the above manner.

Presence of Iron, Chromium and Vanadium

Iron is separated out by an excess of sodium carbonate and H_2O_2. Particulars are covered fully on page 103 (Methods of Procedure). If V and Cr are present they are found partially in the filtrate from the separation of iron along with the U. The determination is carried out in accordance with preceding paragraphs.

Simultaneous Determination of U and V

The amount of V as determined by the procedure described in paragraph "Presence of V", naturally does not represent the total amount of V present in the original substance or solution, if the determination follows a previous separation from iron by the sodium carbonate process. In this case part of the V is coprecipitated and entrained with Fe. Total V must, therefore, be estimated in a separate sample or in an aliquot of the original solution.

Discussion of the Method

A great number of determinations were carried out in order to determine the efficiency of the new method. Trial analyses with mixtures of solutions of definite composition as well as samples of uranium ores, intermediate products, and tailings were analyzed by both gravimetric photometric methods. An abridged summary of results is tabulated in Tables II and III.

TABLE II

LIQUID MIXTURES OF DEFINITE COMPOSITION

Trial Analyses

Given				Found by Photometric Process	
mg Fe	mg Cr	mg V	mg U	mg V	mg U
—	—	5.1	10.4	5.12	10.0
—	—	0.5	10.4	0.4	10.0
—	—	5.1	1.04	5.3	1.03
—	—	5.1	52.1	5.3	51.6
—	—	0.5	1.04	0.6	1.0
—	—	2.6	5.2	2.6	5.2
—	—	51.1	104	51.5	101
280	—	—	104	—	104 101
280	—	—	10.4	—	11
—	—	51.1	104	n. determined	102 104
—	—	5.1	104	n. determined	100
—	17	—	104	—	103
280	17	—	104	—	103 100
280	17	51.1	104	n. determined	104
280	83.4 Ce	—	104	—	102

TABLE III

ANALYSED SAMPLES

Sample	Gravimetric Method*	Photometric Method Individuals					Average of Photometric Results
	U_3O_8 %	U_3O_8 %					U_3O_8 %
U-ore (pitchblende, standard sample)	63.7	64.0 63.7	63.0 63.2	63.0 63.5	63.5 63.0		63.3
U-concentrate	64.0	63.0	63.5	64.0	64.0	63.5	63.6
Ammonium uranate	85.8	86	85	86	83	86	85.5
Ammonium uranate	84.7	84.5	83.0	85.0	84.0		84.1
U-tailing 1	1.43	1.48	1.44	1.44	1.40	1.42	1.43
U-tailing 2	2.14	2.10 2.16	2.10	2.12	2.16	2.16	2.13
U-tailing 3	0.90	0.88	0.88	0.96	0.88		0.90
U-tailing 4	0.60	0.65	0.67	0.66	0.66		0.65

---

* Procedure of the Hamburg State Laboratory. This method closely adheres to the method devised by the Bureau of Mines[6].

References p. 106.

As may be gathered from the tables, the values given above show close agreement between gravimetric and photometric results. The method primarily intended for plant control, has turned out an appropriate and versatile procedure for all U-containing samples ranging from 0.2 to 85% U_3O_8. The average error does not exceed 2 to 3 parts in 100. The accuracy can be increased, however, by running a series of duplicates and averaging their results. The time required is short (from 20 to 90 min.). The procedure does not present any difficulties and the elimination of interfering elements has been described. Other elements are not likely to be encountered with ordinary uranium samples. Because of these properties this procedure should be suitable for both routine and non-routine analysis.

Methods of Procedure

The following paragraph gives a summary of methods devised for the most important intermediate products of uranium production. No attention is paid to the presence of vanadium and chromium, which generally are present in traces only. If vanadium and chromium are present a procedure is described above.

Reagents Needed:

HCl conc.

HNO_3 conc.

H_2O_2, 3% (obtained by dilution of H_2O_2, 30%).

Solution of Na_2CO_3 (100.0 g Na_2CO_3 Anal. Reag., anhydrous, is dissolved in hot water and made up to 1 litre in a volumetric flask).

Solution of sodium phosphate (20.0 g Na_2HPO_4, $12H_2O$ Anal. Reag., is dissolved in water and made up to one litre in a volumetric flask).

Ammonium persulfate (Anal. Reag.).

a. *Residues from the separation of uranium, uranium bearing tailings, sands, hydroxides, etc., assaying from 0.2 to 5 p.c.* U_3O_8

Dissolve 2.5 g of the finely ground, screened, and dried sample in a small beaker with 15 ml HCl conc. and boil. Add a little water, then 25 ml HNO_3 conc., cover the beaker with a clock glass and boil until no more nitrous fumes are expelled and the residue is white. Cool and add solid sodium carbonate to alkaline reaction. Redissolve carefully with dilute (1 : 4) HNO_3. Any excess of HNO_3 should be avoided. Dissolve 10 g anhydrous Na_2CO_3 in 150 ml hot water in a 400 ml beaker and heat to boiling. Add 5 ml H_2O_2 and run in the neutral U-solution slowly in a thin jet into the boiling carbonate solution without the boiling being interrupted. Rinse the beaker well with hot water. Add carefully another 5 ml of H_2O_2 and keep boiling briskly for 15 min. to destroy the U–H_2O_2 coloration; the beaker is covered with the half of a watch glass. In order to prevent bumping, insert a glass rod sticking a small slip of filter paper under the rod. Transfer solution and precipitate* into a 250 ml measuring flask, rinse well, cool down, adjust to volume, and mix thoroughly. Filter through a dry folded filter paper into a dry flask, running off and discarding the first few ml of the filtrate. Test a small portion of the filtrate for vanadium by acidulating with H_2SO_4 and adding H_2O_2. If a perceptible reddish-brown coloration appears, vanadium is present. In this case proceed according to directions under vanadium. For the most part, however, the faint tinge produced by traces of vanadium may be neglected, and the determination is carried on as below:

---

* Note that the volume of solid introduces a small error in subsequent measurements. This error, however, is by far within the limit of accuracy and does not impair the results, as may be deducted from Tables 3 and 4. It could be eliminated only at the expense of time, as the precipitate does not wash well a reprecipitation often being necessary.

Draw off 50 ml (0.5 g original weight) of the filtrate with a pipette and transfer it into a 100 ml volumetric flask (flask A). Transfer another 50 ml into a second 100 ml volumetric (flask B). Add to:

Flask A	*Flask B*
25 ml Sodium carbonate solution	25 ml Sodium carbonate solution
10 ml Sodium phosphate solution	10 ml Sodium phosphate solution
5 ml H_2O_2 (3%)	

Fill both flasks to the mark and mix thoroughly. Fill the solution of flask A into a 5 cm cell and flask B into another one of the same length, to use it as reference solution. To cope with the nuisance originated by effervescence of numerous micro-bubbles of oxygen which tenaciously stick to the walls of the cell, the following device is recommended:

Fill the cell with the solution A and discard the content. Then shake and swirl the flask A vigorously, and allow to stand until the froth disappears. Fill the cell once more. Shake the flask again and repeat these operations until no further formation of oxygen-bubbles occurs. The presence of sparse, tiny micro-bubbles, however, will not affect the measurement.

Both cells are then placed into the photometer and the optical density is measured in the way as outlined.

If the filtrate of the carbonate precipitation shows a strong yellow coloration, a smaller quantity of the solution should be transferred into the 100 ml flasks.

Sometimes the filtrate is not colourless or slightly yellow, but greenish or blue. This coloration mostly appears if the original material is contamined with reducing compounds (sulphides &c.) and the plant process of oxidation either by roasting or by treating with oxidizing reagents has not been performed properly. This blue tint possibly may be ascribed to the presence of tetravalent uranium, which seems to be considerably stable and exerts a bleaching effect on the uranium coloration with H_2O_2, thus impairing an exact measuring of U. Yet this difficulty is easily overcome in the following way:

100 ml of the green or blue sodium filtrate is carefully acidulated with HNO_3 (a slight excess of HNO_3 may be present), then 1 g of $(NH_4)_2S_2O_8$ is added and the solution is boiled until the formation of fine-bubbled froth ceases. A few more ml of HNO_3 (1 : 4) are then added carefully and the solution is kept boiling for 5 to

10 minutes. Transfer into a 250 ml volumetric flask, cool down and fill to the mark. Transfer 50 ml (0.2 g original weight) into the flasks A and B; proceed as described above.

b. *Drains, Waste Liquors, and Wash-waters of the Uranate Precipitation*

These solutions generally do not contain iron and therefore a separation of uranium from iron by means of a sodium carbonate precipitation is not necessary. Transfer from 1 to 50 ml of the solution according to the uranium content in flasks A and B and proceed as described above.

c. *Solutions of Uranium (for precipitation of uranates)*

10 ml are precipitated according to (a) with an excess of solid sodium carbonate. The liquid with the precipitate is filled up to 250 ml in a calibrated flask and filtered as outlined in (a). Take from 5 to 50 ml of the filtrate for the determination.

d. *Uranium Concentrates, Ores, &c. Assaying Approx. 60% U_3O_8*

1 g of the finely ground screened and dried (105° C) sample is dissolved in 5 ml HCl conc. and 10 ml HNO_3 conc. on a hot plate or sand bath. Do not evaporate completely. When the residue (silica) is entirely white, filter into a 250 ml volumetric flask and fill to the mark. Then draw off 50 ml and treat with excess sodium carbonate as described under (a). Transfer into a 250 ml volumetric flask, filter partially as mentioned before, and take 25 ml (0.02 g original weight) for the photometric determination.

e. *Pure Uranates (Sodium- or Ammonium Uranates)*

0.1 g is dissolved in the smallest possible quantity of dilute HNO_3 and transferred into a 250 ml volumetric flask. 25 ml (0.01 original weight) are used for the photometric estimation which can be performed without a sodium carbonate precipitation. If the uranate is contaminated with iron proceed according to (d).

SUMMARY

A photometric method for the determination of uranium has been described, based on a reaction published by O. HACKL[4], *i.e.*, the yellow coloration given to a solution of an uranyl salt in an excess of sodium carbonate by H_2O_2. The conditions and properties of this coloration have been investigated; the coloration complies with BEER's Law and is not interfered with generally, except by vanadium, appreciably large amounts of chromium and a bulk of aluminum, which involve a change of the procedure. This photometric method has been examined thoroughly for more than two years and a great number of samples have been analysed. The results closely checked those obtained by gravimetric analyses. The method covers a wide range (from 0.2 up to 85% U_3O_8), the average error is not exceeding 2 or 3 parts in 100. An outstanding feature is the versatility and simplicity of performance and the short time (20 to 90 min) required, which make it especially suitable for routine analyses.

RÉSUMÉ

L'auteur décrit une méthode photométrique pour la détermination de l'uranium. Cette méthode est basée sur la réaction signalée par O. Hackl[4]: les sels d'uranyle produisent une couleur jaune après addition de H_2O_2 en présence d'un excès d'hydroxyde de sodium. Les conditions de développement de cette coloration ont été examinées ainsi que ses propriétés. La coloration obéit à la loi de Beer. En général la réaction n'est pas gênée par la présence d'éléments étrangers, à l'exception du vanadium, ainsi que du chrome et de l'aluminium en quantités considérables, ce qui nécessite une modification de la manière de procéder. Cette méthode photométrique a été mise à l'essai pendant plus de deux ans et un grand nombre d'analyses ont été effectuées. Les résultats obtenus correspondent bien à ceux obtenus par gravimétrie. Pour un intervalle de concentration de 0.2 jusqu'à 85% U_3O_8 cette méthode donne des valeurs dont l'erreur moyenne ne dépasse pas 2 à 3%. Les avantages de cette méthode sont: sa simplicité, l'étendue vaste de ses applications et sa rapidité (de 20 à 90 min); elle convient donc tout spécialement aux analyses techniques.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wurde ein photometrisches Verfahren zur Bestimmung des Urans beschrieben. Dieses beruht auf einer von O. Hackl[4] aufgefundenen Reaktion: Uranylsalze geben in überschüssiger Sodalösung auf Zusatz von H_2O_2 eine Gelbfärbung. Die Bedingungen für die Entwicklung dieser Färbung und ihre Eigenschaften wurden untersucht. Die Färbung gehorcht dem Beer'schen Gesetz. Die Reaktion wird im allgemeinen von störenden Elementen nicht beeinflusst; ausgenommen sind Vanadin, wesentliche Mengen von Chrom und grosse Mengen Aluminium, die eine Abänderung des Verfahrens notwendig machen. Diese photometrische Methode ist durch mehr als zwei Jahre hindurch gründlich überprüft worden; eine grosse Anzahl von Proben wurde untersucht. Die Ergebnisse stimmen mit den Resultaten der gravimetrischen Bestimmung gut überein. Das Verfahren gibt in einem weitgespannten Konzentrationsintervall von 0.2 bis 85% U_3O_8 Werte, deren durchschnittlicher Fehler 2–3 Teile in 100 nicht übersteigt. Ein besonderer Vorzug der Methode ist ihre Einfachheit, die vielseitige Anwendungsmöglichkeit und der geringe Zeitbedarf (20–90 Minuten). Sie eignet sich daher ganz besonders für die Betriebskontrolle.

REFERENCES

[1] A. Bruttini, *Gazz. chim. ital.*, 23 (1893) 251.
[2] I. E. Currah and F. E. Beamish, *Ind. Eng. Chem.* (*Anal. Ed.*), 19 (1947) 609.
[3] *Gmelin's Handbuch der anorganischen Chemie*, 8th Ed. (1936), System No. 55, Uranium und Isotope, p. 74.
[4] O. Hackl, *Z. anal. Chem.*, 119 (1940) 321.
[5] G. Kortüm, *Kolorimetrie und Spektralphotometrie*, Berlin 1942, pp. 12, 33, 35.
[6] R. B. Moore etc., *Analytical Methods for Certain Metals*, Bull. 212, Bureau of Mines, 1923, p. 224.
[7] A. Müller, *Chem. Z.*, 43 (1919) 739.
[8] E. Müller, *Elektrometrische Massanalyse*, 5th Ed. (1932) 171.
[9] P. Nath Das-Gupta, *J. Indian Soc.*, 6 (1929) 763.
[10] Cl. I. Rodden, *Anal. Chem.* 21 (1949) 327.
[11] Cl. W. Sill and H. A. Peterson, *Ind. Eng. Chem.*, (*Anal. Ed.*), 19 (1947) 646.
[12] I. Tschernikow and E. Guldina, *Z. anal. Chem.*, 96 (1934) 257.
[13] J. Winkler, *Zeiss Nachrichten*, 3 (1939) 160.
[14] C. Zeiss, Jena, *Absolutkolorimetrische Analysen mit dem Pulfrich-Photometer*, Mess 430 u, p. 8–21.
[15] C. Zeiss, Jena, *Pulfrich-Photometer*, Mess 430 d/VI, Directions for Use.
[16] *Metall und Erz*, 40 (1943) 167, Discussion on Uranium-determination.

Received July 29th, 1949

Notice nécrologique

WILHELM BÖTTGER

Le 3 octobre de l'année passée Monsieur **Wilhelm Böttger**, anciennement professeur de chimie analytique à l'Université de Leipzig, est décéde à Hannovre, à l'âge de 79 ans.

Avec lui disparait un analyste de grande réputation, qui a dominé la période de transition par laquelle a passé la chimie analytique de 1900 à 1930.

Très au courant des méthodes anciennes et tout en suivant le développement théorique de la science, il a su maintenir l'importance de la chimie analytique comme science exacte. Il a préconisé l'emploi des méthodes physico-chimiques et micro-analytiques dans les domaines nouveaux de l'analyse chimique.

Notre Science perd en lui un chercheur intègre et de grande valeur.

BOOK REVIEWS

Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie. 8. Auflage 1949, Gmelin-Verlag G.M.B.H., Clausthal-Zellerfeld.
System-Nummer 10: SELEN
Teil B: die Verbindungen des Selens (195 pages)
& System-Nummer 18: ANTIMON
Teil B2: Schluss des Elements Verbindungen bis Antimon und Iod (368 pages).

La 8ème édition du *Gmelins Handbuch* vient de s'enrichir de deux nouveaux numéros:
l'un (10 B) se rapporte au sélénium, ou plus exactement aux combinaisons du sélénium avec l'hydrogène, l'oxygène, l'azote, les halogènes et le soufre;
l'autre numéro (18 B2) traite de l'antimoine, ses propriétés physiques, ses réactions qualitatives et ses dosages, ses combinaisons avec l'hydrogène, l'oxygène, l'azote et les halogènes.

Grâce à leurs très nombreuses et très récentes références bibliographiques (jusqu'au 1er janvier 1948 pour Se et jusqu'au milieu 1948 pour Sb) et grâce aussi à leur clarté, ces ouvrages peuvent renseigner le chimiste sur toutes questions de chimie minérale.

Le *Gmelins Handbuch* continue donc à maintenir la réputation d'universalité qu'il a toujours eue et il est à recommander à tous les chimistes.

Y. Rusconi

Alcohol, a fuel for internal combustion engines (*Alcool—un carburant d'alimentation des moteurs à combustion interne*) par S. J. W. Pleeth. Chapman et Hall, éditeurs, Londres 1949, 260 pages, 77 figures, 28 s.

Cet ouvrage met en valeur les possibilités d'utilisation de l'alcool dans une importante application à la technique moderne de production d'énergie.

D'une part, l'auteur insiste sur les sources possibles d'énergie, sur les caractéristiques des moteurs à combustion interne et des combustibles qui les alimentent, sur le mécanisme des combustions rapides (étude fouillée du mécanisme de la détonation et de la mesure du pouvoir antidétonnant d'une substance); enfin, sur le comportement des matériaux utilisés dans la construction des moteurs. D'autre part, l'auteur met en relief les propriétés spécifiques des alcools en vue de leur emploi dans les moteurs, établissant ainsi les différences de comportement de ce combustible comparé aux autres combustibles en usage.

Sur ce plan fondamental, on trouve dans la série des 17 chapitres, des exposés méthodiques fournissant une documentation scientifique, technique et bibliographique fouillée. Précisons encore que si l'auteur a dû, à propos de ce qui n'est pas son point de vue particulier, faire un choix de données essentielles, en ce qui concerne les alcools, son information est très étendue et on peut dire qu'on trouve sur ce sujet la matière d'un traité. On en jugera par l'énumération de quelques titres de chapitre: propriétés chimiques et physiques des alcools, les procédés industriels de préparation, leur comportement dans la combustion rapide, l'essai des alcools, la littérature technique, la production d'alcool dans le monde, un programme d'économie nationale des combustibles.

A l'usage des techniciens disons encore que cet ouvrage est riche en données numériques, ce qui est un appoint apprécié par ceux qui ont à résoudre des problèmes pratiques ou mener à bien des études et recherches scientifiques. L'index alphabétique par matières traitées montre que l'auteur a voulu faciliter au maximum la recherche d'une information et rendre ainsi son oeuvre plus profitable.

Edm. Leclerc

ARGENTOMETRISCHE BESTIMMUNG DER CHLORIDE, BROMIDE UND RHODANIDE DURCH ZURÜCKTITRATION UNTER VERWENDUNG VON ADSORPTIONSINDIKATOREN

von

E. SCHULEK UND E. PUNGOR

Aus dem Institut für anorganische und analytische Chemie
der Universität Budapest (Ungarn)

Das *p*-Äthoxychrysoidin, als Adsorptions-bzw. Desorptionsindikator wurde zuerst von E. SCHULEK UND P. RÓZSA zur Jodidbestimmung in Vorschlag gebracht[1]. Die Methode hat besonders bei der Prüfung jodhaltiger pharmazeutischer Präparate (KJ enthaltende Jodlösungen, Jodtinkturen und Jodsalben) wegen ihrer Einfachheit gute Dienste geleistet[2]. Später beschäftigten sich E. SCHULEK UND Z. SOMOGYI[3] in einer umfassenden Arbeit über die *Konstitution und Indikatoreigenschaften von einigen Azofarbstoffen* abermals mit den Adsorptions-bzw. Desorptionseigenschaften von einigen Chrysoidinabkömmlingen an AgJ und auf Grund der besonders scharfen Reversibilität dieser Erscheinungen, welche auf AgJ beschränkt sind, warfen den Gedanken der Möglichkeit einer argentometrischen Bestimmung auch für die Chloride, Bromide und Rhodanide auf, wo nach Hinzufügen von einer bekannten Menge $AgNO_3$, der Überschuss mit einer KJ-Lösung titriert werden könne.

Obwohl unsere neuen, allerdings nicht abgeschlossenen Versuche darauf hinweisen, dass die FAJANS'sche Theorie nicht ohne Bedenken auf die Adsorptionserscheinungen des *p*-Äthoxychrysoidins als Indikator anwendbar ist, erscheint es uns doch aus praktischen Gründen vorteilhaft, das zur Beschreibung gelangende Verfahren auf dem Grund der erwähnten Theorie zu behandeln. Eine umfassende Beschreibung und Klärung der Adsorptionsverhältnisse des *p*-Äthoxychrysoidins an AgJ gedenken wir nach Abschluss unserer diesbezüglichen Versuche in kurzer Zeit geben zu können.

Wird Jodidion mit $AgNO_3$ titriert, so adsorbieren sich Jodidionen an die entstandenen kolloidalen AgJ-Partikelchen, wodurch diese eine negative Ladung erhalten und zum adsorptiven Binden von Farbstoffkationen fähig werden. Diese Adsorption ist aber mit einer Änderung in der Konstitution des Farbstoffkations

Literatur S. 117.

und somit mit einer Farbänderung des Adsorbats verbunden. Die kolloide Lösung nimmt dadurch — wenn *p*-Äthoxy-, *p*-Methoxy-, oder *p*-Phenoxychrysoidin als Indikator verwendet wurde — eine himbeerrote Farbe an, welche aber in dem Äquivalenzpunkt infolge Desorption in die ursprüngliche gelbe umschlägt. Arbeitet man umgekehrt, d.h. titriert man eine Silbernitratlösung mit KJ, so laden sich die entstandenen AgJ-Teilchen infolge Adsorption von Silberionen positiv auf, wodurch die Adsorption von Farbstoffkationen verhindert wird. Das Reaktionsgemisch bleibt also bis zum Äquivalenzpunkt gelb, um dann plötzlich ins himbeerrot umzuschlagen. Die Farbänderung fällt mit der Ausflockung des AgJ zusammen und ist zu einem bestimmten p_H-Wert gebunden, welch letzterer mit dem p_H-Intervall der genannten Chrysoidinderivaten — die auch als gut brauchbare Säure-Base-Indikatoren sich erwiesen haben, übereinstimmt. Man soll ferner beachten, dass das lichtempfindliche AgJ durch die Farbstoffkationen von dem p_H-Wert abhängig sensibilisiert wird. Man arbeitet also nur beim diffusen oder beim künstlichen Licht.

Zuerst haben wir die von E. SCHULEK UND Z. SOMOGYI empfohlenen Indikatoren, die allerdings nur als Desorptionsindikatoren geprüft waren, auf ihre Verwendbarkeit als Adsorptionsindikatoren untersucht. Es wurde festgestellt, dass Chrysoidinderivate mit Phenolcharakter zu unseren Zwecken unbrauchbar sind, da sie reduzierend auf das AgJ einwirken. Am besten haben sich das *p*-Äthoxy und *p*-Methoxychrysoidin bewährt. Brauchbar waren noch ausserdem das *p*-Phenoxy- und das *p*-Äthoxy-3,5-dimethylchrysoidin. Allerdings waren alle unsere Versuche mit 0.01 n Lösungen ausgeführt. Später haben wir die Brauchbarkeit des zur Beschreibung gelangenden Verfahrens nach Überwindung einiger Schwierigkeiten auch auf verdünntere—0.002 n—Lösungen ausgearbeitet. Unsere Bemühungen die Methode auch für 0.1 n Lösungen anzuwenden, führten nicht zum Ziel. Reines $AgNO_3$ in verdünnten Lösungen konnte zwar mit 0.1 n KJ in Gegenwart von *p*-Äthoxychrysoidin genau titriert werden, doch war der Endpunkt der Titration unscharf und schwer zu beobachten, wenn die Silbernitratlösung ein Elektrolyt, z.B. Ammonnitrat enthielt.

Im zweiten Teil unserer Arbeit beschäftigten wir uns mit der Ausarbeitung der Bestimmungsmethode der Chloride, Bromide bzw. Rhodanide auf dem Prinzip des Zurücktitrierens. Die gegen dem anzuwendenden Indikator neutrale, Chloride, Bromide oder Rhodanide enthaltende wässrige Lösung wurde also mit einer Silbernitratlösung im Überschuss versetzt. Der in kolloidalem Zustand abgeschiedene Niederschlag musste nun in einen grobkörnigen überführt werden. Das elektrokinetische Potential der aus viel Silberion enthaltender Lösung abgeschiedenen Teilchen liegt zu weit von dem isoelektrischen Punkt. Um also die Ausflockung vom Niederschlag zu vervollkommnen, müssen die kolloiden Partikelchen umgeladen und auch dehydratiert werden. Beide Effekte konnten wir durch Anwendung reichlicher Menge $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ bzw. NH_4NO_3 oder KNO_3 erreichen. Wir haben uns doch für das NH_4NO_3 bzw. KNO_3 entschlossen, da davon eine relativ kleinere Menge genügt um die vollständige Ausflockung zu erreichen. Ausserdem blieb das infolge Hydrolyse von Aluminiumsulfat eingetretene lästige Sauerwerden des Reaktionsgemisches aus, was durch Hinzufügen von Lauge bis zu entsprechendem p_H (=. 4–5) enthoben werden musste.—Die koagulierende Wirkung des NH_4NO_3, oder KNO_3 konnte noch durch Schütteln und Erwärmen vervollkommnet werden. Die unbedingte Notwendigkeit des Koagulierens von AgCl, AgBr oder Ag(CNS) vor dem Zurücktitrieren des überschüssigen Silbernitrats ist darauf zurückzuführen, dass das AgJ zwischen den Silberhalogeniden das grösste Löslichkeitsexponent besitzt, welcher Umstand um so leichter einen Ionenaustausch verursachen kann, je feinverteilter der Niederschlag ist. Den zwischen der Löslichkeit und der spezifischen Oberfläche eines kugelförmigen Teilchens bestehenden Zusammenhang drückt man am besten mit dem THOMSON-Formel aus:

$$S_r = S + \frac{2\,\sigma\cdot\varrho_f}{\varrho_s\cdot r}$$

wo S_r die Löslichkeit der Teilchen mit dem Radius "r", "S" die übliche Löslichkeit, σ die Oberflächenspannung zwischen den Teilchen und der Lösung, ϱ_f die Dichte der Lösung, ϱ_s die Dichte der Niederschlagsteilchen bedeuten. Die Zurückdrängung der Löslichkeit geschieht durch Vergrösserung der Teilchenradien, was die Verkleinerung des Dispersitätsgrades zur Folge hat. Somit wird die Austauschreaktion leicht zu vernachlässigen. Es soll aber nicht unerwähnt bleiben, dass durch die Verkleinerung des Dispersitätsgrades auch die unerwünschte Adsorption von Farbstoffkationen auf das zu bestimmende AgCl, AgBr und AgSCN auf einen vernachlässigbaren Wert heruntergedrückt wird.

Es soll endlich auch die Ausführung der Titration des Silberüberschusses mittels KJ kurz besprochen werden. Da die Adsorption ebenso wie die Desorption als Zeitreaktionen aufgefasst werden können, kann der an KJ beim schnellen Titrieren beobachtete Mehrverbrauch leicht gedeutet werden. An der Einfallsstelle der Jodidlösung entsteht ein umso grösser lokaler Jodidüberschuss, je schneller titriert wird, oder je konzentrierter die als Massflüssigkeit dienende KJ-Lösung ist. Der Jodidüberschuss verursacht nun nach vorangehender Jodidadsorption Austauschreaktion mit dem schon vorher abgeschiedenen Silberhalogenid (AgCl, AgBr bzw. AgCNS), welcher Umstand für den Mehrverbrauch verantwortlich gemacht werden kann.

Die Farbänderung im Endpunkt der Reaktion hängt auch, wie eingangs erwähnt, von der Jodidkonzentration ab, da die an die AgJ-Teilchen adsorbierten Jodidionen erst die Adsorption von den Farbstoffkationen ermöglichen. Ein mässiger Überschuss an Jodidion nach dem Äquivalenzpunkt nach nicht allzulanger Einwirkungsdauer, verursacht keineswegs eine Austauschreaktion, da die vorher abgeschiedenen und zusammengeballten relativ wenig Kolloiddispersen AgCl-, AgBr-, bzw. AgCNS-Teilchen mit einer AgJ-Schicht überdeckt worden sind. Die adsorbierte Jodidmenge ist wieder im Sinne der BOEDEKER–WILH. OSTWALD'schen Gleichung

$$a = k \cdot c^{\frac{1}{n}}$$

auch konzentrations-abhängig, (wo a die adsorbierte Menge, c die Konzentration bedeuten und k und n Konstanten sind).

Aus all diesen Betrachtungen ergibt sich, dass man mit verdünnten Lösungen langsam und unter ständigem Rühren arbeiten soll.

Im Laufe unserer Untersuchungen beschäftigten wir uns auch mit der störenden Wirkung von verschiedenen Kationen und Anionen. Störend wirken jene Kationen bzw. Anionen, welche auf die Silberionen reduzierend einwirken, wie z.B. die Eisen (II) Ionen, ausserdem die jenigen Kationen, welche mit den Halogenen bzw. Pseudohalogenen einen weniglöslichen Niederschlag bilden, oder bei dem einzuhaltenden p_H-Wert selbst in Form von Hydroxyd oder basischen Salzen abgeschieden werden, welche Niederschläge ev. dann selbst adsorbtionsfähig oder (wie bei Eisen (III)) färbig sind. Hier müssen auch die Anionen: Phosphate und Borate erwähnt werden, welche bei dem einzuhaltenden p_H-Wert von den Silberionen bei grösserer Konzentration abgeschieden werden. Da aber das AgJ weniger löslich, als das entsprechende Phosphat bzw. Borat ist, so findet sich ein Ionenaustausch statt. Im Bereich des Äquivalenzpunktes, wo die Jodidkonzentration im Vergleich zu Phosphatkonzentration klein ist, werden die letzteren von dem AgJ adsorbiert. Da nun zur Farbänderung der adsorbierten Farbstoffkationen die spezifische Wirkung der adsorbierten Jodidionen notwendig ist, wird der Endpunkt bis zum Erreichen der nötigen Jodidkonzentration verschoben. Dies bedeutet in Gegenwart von Phosphat bzw. Borationen einen ungefähren Fehler von 10–20%. Es ist merkwürdig, dass das einwertige NO_3-Ion keinen, das zweiwertige Sulfation aber schon einen merklichen, etwa 0.6% betragenden Titrierfehler verursacht.

Auf Grund des Gesagten gestaltet sich die argentometrische Bestimmung der Chloride, Bromide und Rhodanide durch Zurücktitration des überschüssigen Silbers unter Verwendung von *p*-Äthoxy-oder *p*-Methoxychrysoidin folgenderweise.

BESCHREIBUNG DES VERFAHRENS

Nötige Reagenzien

0.01 bzw. 0.002 n $AgNO_3$-Lösung

0.01 bzw. 0.002 n KJ-Lösung aus fein zerriebenen, bei 130° getrockneten analysenreinen KJ durch direkte Einwaage bereitet

Ammonnitrat analysenrein, fest, bzw.

Kaliumnitrat, analysenrein, fest

0.1%-ige, mit 96%-igem Alkohol bereitete *p*-Äthoxy-oder *p*-Methoxychrysoidin HCl-Lösung

Literatur S. 117.

Die etwa 0.3–1.5 mg Chlorid-, 0.8–4.0 mg Bromid-, bzw. 0.6–3.0 mg Rhodanidion entsprechende, genau gewogene Untersuchungssubstanz wird in einem 200-er, mit Glasstöpsel verschliessbaren ERLENMEYER-Kolben in 10–20 ml Wasser gelöst, und wenn nötig, in Gegenwart von einem Tropfen Indikatorlösung genau neutralisiert. Nun gibt man genau 10.00 ml 0.01 n $AgNO_3$-Lösung, dann 1 g festes NH_4NO_3 oder KNO_3 in den Kolben, schüttelt bis das Silberhalogenid koaguliert bzw. sich zusammenballt. Nachträgliches Erwärmen auf 70–80° begünstigt das Zusammenballen des Niederschlages. Die abgekühlte Lösung ergänzt man mit Wasser auf etwa 80–100 ml, gibt 6–8 Tropfen Indikatorlösung zu und titriert mit 0.01 n KJ-Lösung, gegen das Ende tropfenweise so lange bis die ursprünglich rötliche Farbe der *mit Indikator versetzten Lösung über rein gelb* ins himbeerrote* umschlägt. 1 ml 0.01 n KJ-Lösung entspricht 0.3456 mg Chlorid, 0.7986 mg Bromid bzw. 0.5801 mg Rhodanid.

Wie die Versuche zeigten, kann man auch mit verdünnteren (etwa 0.002 n) Lösungen arbeiten. In diesem Falle soll allerdings das Volum der zu titrierenden Lösung nur etwa 30–50 ml betragen. Um die Scharfeinstellung des Endpunktes zu sichern, wird die auf 1 Tropfen *p*-Äthoxychrysoidin neutral eingestellte Lösung mit 10 ml 0.002 n $AgNO_3$, dann anstatt von NH_4NO_3 mit 0.5 g KNO_3 versetzt, durch Schütteln und Erwärmen koaguliert. Die abgekühlte Lösung stellt man nun in Gegenwart von einem weiteren Tropfen Indikator-Lösung mit einer etwa 0.002 n H_2SO_4 auf eine blassrötliche Farbe ein, ergänzt auf etwa 40 ml und titriert nach weiterem Hinzufügen von 2 Tropfen Indikatorlösung mit einer 0.002 n KJ Lösung. 1 ml. 0,002 n KI-Lösung entspricht 69.12 γ Chlorid, 15 97 γ Bromid, bzw. 11.60 γ Rhodanid.

Haben wir richtig gearbeitet, so verwandelt sich die ursprünglich blassrötliche Farbe der Titrierflüssigkeit während des Titrierens zuerst ins gelb. Ist das nicht der Fall, so war die zu titrierende Lösung zu sauer eingestellt.

Die mit dem beschriebenen Verfahren ausgeführten Versuche stellten wir in 5 Tabellen zusammen. Die Tabelle I zeigt mit welcher Genauigkeit eine 0.01 n $AgNO_3$-Lösung mit 0.01 n KJ unter Verwendung von *p*-Äthoxychrysoidin gemessen werden kann. Tabelle II fasst unsere Chloridbestimmungen, Tabelle III die Bromid- und Tabelle IV unsere Rhodanid-Bestimmungen zusammen. Tabelle V enthält die Ergebnisse der Titrationen mit 0.002 n Lösungen. Die Ergebnisse sind befriedigend.

Wir sind der Meinung, dass das neue Verfahren durch die Möglichkeit der scharfen Einstellung des Endpunktes auch bei ganz verdünnten Lösungen gewisse Vorteile bietet. Ein Nachteil des Verfahrens besteht darin, dass es zu einem bestimmten p_H-Wert gebunden ist, wodurch einige Ionen auf die Bestimmungen störend einwirken. Diese störende Wirkung kann aber durch die Verwendung der bekannten VOLHARD-schen Methode leicht ausgeschaltet werden, deshalb wird in solchen Fällen das letztere Verfahren empfohlen.

---

* Der Wasserstoffexponent der auf den Umschlagspunkt des Indikators eingestellte Lösung wird nach Hinzufügen des $AgNO_3$, und Ammonnitrats infolge Hydrolyse des letzteren in das saure Gebiet verschoben und somit wird die Farbe der Flüssigkeit etwas rötlich. Diese rötliche Farbe wandelt sich aber mit der Abscheidung des Silbers als AgJ bald wieder ins gelbe, da an Stelle der Silberion Kaliumionen treten.

Literatur S. 117.

TABELLE I

Einwaage ml 0.01 m AgNO$_3$	Verbraucht ml 0.01 m KJ	Δ%	Einwaage ml 0.01 m AgNO$_3$	Verbraucht ml 0.01 m KJ	Δ%
10.00	10.00	0.0	2.99	3.01	+0.6
10.00	10.00	0.0	2.99	3.01	+0.6
10.00	10.01	+0.1	2.99	3.00	+0.3
10.00	10.01	+0.1	1.00	1.00	0.0
5.01	5.01	+0.1	1.00	1.01	+1.0
5.01	5.04	+0.6	1.00	1.02	+2.0
5.01	5.01	0.0	1.00	1.01	+1.0
5.01	5.01	0.0	1.00	1.00	0.0

TABELLE II

Einwaage ml 0.01 m NaCl	Verwendet wurde		Verbraucht ml 0.01 m KJ	Gefunden ml 0.01 m NaCl	Δ%
	ml 0.01 m AgNO$_3$	g KNO$_3$			
5.01	10.00	1	4.99	5.01	0.0
5.01	10.00	1	4.99	5.01	0.0
2.99	10.00	1	7.02	2.98	−0.3
2.99	10.00	1	7.02	2.98	−0.3
2.99	10.00	1	7.02	2.98	−0.3
2.99	10.00	1	7.03	2.97	−0.6
2.99	10.00	1	7.03	2.97	−0.6
2.99	10.00	1	7.01	2.99	0.0
2.99	10.00	1	7.01	2.99	0.0
1.00	10.00	1	8.99	1.01	+1.0
1.00	10.00	1	8.99	1.01	+1.0
1.00	10.00	1	9.00	1.00	0.0
1.00	10.00	1	9.00	1.00	0.0
1.00	10.00	1	9.00	1.00	0.0

Literatur S. 117.

TABELLE III

Einwaage ml 0.01 m KBr	Verwendet wurde		Verbraucht ml 0.01 m KJ	Gefunden ml 0.01 m KBr	Δ%
	ml 0.01 m $AgNO_3$	g KNO_3			
5.01	10.00	1	4.99	5.01	0.0
5.01	10.00	1	4.99	5.01	0.0
5.01	10.00	1	4.99	5.01	0.0
5.01	10.00	1	4.99	5.01	0.0
5.01	10.00	1	4.99	5.01	0.0
5.01	10.00	1	4.99	5.01	0.0
5.01	10.00	1	5.00	5.00	—0.2
5.01	10.00	1	5.00	5.00	—0.2
2.99	10.00	1	7.02	2.98	—0.3
2.99	10.00	1	7.01	2.99	0.0
2.99	10.00	1	7.01	2.99	0.0
2.99	10.00	1	7.01	2.99	0.0
2.99	10.00	1	7.02	2.98	—0.3
2.99	10.00	1	7.02	2.98	—0.3
1.00	10.00	1	9.00	1.00	0.0
1.00	10.00	1	9.00	1.00	0.0
1.00	10.00	1	9.00	1.00	0.0
1.00	10.00	1	9.01	0.99	—1.0

TABELLE IV

Einwaage ml 0.01 m KCNS	Verwendet wurde		Verbraucht ml 0.01 m KJ	Gefunden ml 0.01 m KCNS	Δ%
	ml 0.01 m $AgNO_3$	g KNO_3			
4.78	10.00	1	5.35	4.65	—2.7
4.78	10.00	1	5.35	4.65	—2.7
2.90	10.00	1	7.10	2.90	0.0
2.90	10.00	1	7.09	2.91	+0.3
2.90	10.00	1	7.09	2.91	+0.3
2.90	10.00	1	7.09	2.91	+0.3
2.90	10.00	1	7.09	2.91	+0.3
2.90	10.00	1	7.11	2.89	—0.3
0.95	10.00	1	9.07	0.93	—2.0
0.95	10.00	1	9.07	0.93	—2.0
0.95	10.00	1	9.06	0.94	—1.0
0.95	10.00	1	9.06	0.94	—1.0

Literatur S. 117.

TABELLE V

Untersuchte Substanz	Einwaage ml 0.02 m Lösung	Verwendet wurde		Verbraucht ml 0.002 m KJ	Gefunden ml 0.002 m Lösung	Δ%
		ml 0.002 m $AgNO_3$	g KNO_3			
Br'*	5.00	10.00	0.5	4.98	5.02	+0.4
	5.00	10.00	0.5	4.99	5.01	+0.2
	5.00	10.00	0.5	4.99	5.01	+0.2
	5.00	10.00	0.5	4.98	5.02	+0.4
	5.00	10.00	0.5	5.00	5.00	0.0
	5.00	10.00	0.5	4.99	5.01	+0.2
	5.00	10.00	0.5	4.97	5.03	+0.5
	5.00	10.00	0.5	4.95	5.05	+1.0
CNS'	4.77	10.00	0.5	5.20	4.80	—0.6
	4.77	10.00	0.5	5.20	4.80	—0.6
	4.77	10.00	0.5	5.22	4.78	—0.2
	4.77	10.00	0.5	5.15	4.85	+1.6
Cl'	5.00	10.00	0.5	5.15	4.85	—3.0
	5.00	10.00	0.5	5.09	4.91	—1.8
	5.00	10.00	0.5	5.10	4.90	—2.0
	5.00	10.00	0.5	5.20	4.80	—4.0

* Die Ergebnisse sind schwankend und unsicher, da die Löslichkeit des Silberchlorids und das Volum der Titrierflüssigkeit zu gross sind.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Chloride, Bromide bzw. Rhodanide enthaltende gegen einen Tropfen *p*-Äthoxy- bzw. *p*-Methoxychrysoidin neutrale Untersuchungsflüssigkeit wird mit Silbernitratlösung im Überschuss versetzt und das in kolloidalem Zustand ausgefällte AgCl, AgBr bzw. AgSCN mittels KNO_3 durch Schütteln bzw. Erwärmen koaguliert. In dem abgekühlten Reaktionsgemisch (Gesamtvolum 80–100, bzw. 40–50 ml) wird nun der Silberüberschuss unter Verwendung von 4–8 Tropfen p-Äthoxy- bzw. *p*-Methoxychrysoidinlösung als Adsorptionsindikator mit 0.01 n bzw. 0.002 n KJ-Lösung zurücktitriert.

Farbeübergang: anfangs rötlich, dann gelb, im Äquivalenzpunkt scharf himbeerrot. Die von der FAJANS'schen abweichende Erklärung bzw. Theorie wird für eine zweite Abhandlung vorbehalten.

SUMMARY

The neutral solution to be analysed containing chlorides, bromides, or thiocyanates, is treated with a drop of p-ethoxy- or p-methoxychrysoidine and an excess of a solution of silver nitrate. The AgCl, AgBr, or AgSCN is precipitated in a colloidal state and is coagulated with KNO_3 by shaking or warming. The excess silver is back-titrated in the cold with a 0.01 or 0.002 N solution of KI using 4–8 drops of p-ethoxy- or p-methoxychrysoidine as adsorption indicator (Total volume of reaction mixture 80–100 or 40–50 ml).

Colour change: reddish to yellow, at the end-point intense raspberry-red.

The explanation or theory, which differs somewhat from that of FAJANS, will be dealt with in a future paper.

Literatur S. 117.

RÉSUMÉ

La solution à analyser neutre, renfermant un chlorure, bromure ou thiocyanate, est traitée par une goutte de *p*-éthoxy- ou *p*-méthoxychrysoïdine et une solution de nitrate d'argent en excès.

Les AgCl, AgBr et AgSCN précipitent à l'état colloïdal; il faut coaguler le précipité formé à l'aide de nitrate de potassium, en agitant et en chauffant. Puis, on ajoute 4–8 gouttes de *p*-éthoxy- ou de *p*-méthoxychrysoïdine (indicateur d'adsorption) et on dose le nitrate d'argent en excès, à froid, par une solution de KI 0.01 N ou 0.002 N; le volume total de la solution doit être de 80 à 100 ml ou 40 à 50 ml.

La coloration passe du rougeâtre au jaune. Au point d'équivalence elle est framboise.

L'explication théorique de cette réaction d'adsorption diffère de la théorie de FAJANS, elle fera l'objet d'un prochain mémoire.

LITERATUR

[1] E. SCHULEK UND P. RÓZSA, *Z. anal. Chem.*, 115 (1938) 185–195.
[2] E. SCHULEK UND P. RÓZSA, *Pharm. Zh.*, 79 (1938) 765.
[3] E. SCHULEK UND Z. SOMOGYI, *Z. anal. Chem.*, 128 (1948) 398–420.

Eingegangen den 13. September 1949

A RAPID MICRO-COMBUSTION METHOD FOR THE DETERMINATION OF CARBON AND HYDROGEN

by

R. BELCHER*
Chemistry Department, Marischal College, Aberdeen (Scotland)

AND

G. INGRAM
Courtaulds, Limited, Research Laboratory, Maidenhead, Berks (England)

Several modifications and alternative procedures to the original combustion method of PREGL have been suggested, the main purpose of which has been to simplify the technique and apparatus and to reduce the inherent sources of error. Whilst in most cases these changes have achieved their purpose, the procedure is still time-consuming.

Rapid combustion methods[1] employing a new technique were developed shortly before the war for the macro-analysis of various types of organic material such as coal, rubber and tars. These methods have been tested by co-operating laboratories and have since been recommended as standard procedures[2]. This "empty-tube" combustion process was later adapted to the micro-analysis of organic compounds[3] but only a limited range of compounds was examined. The combustion was completed in 10 minutes. INGRAM[4] later subjected the method to critical examination and found that by suitable modification the method could be extended to deal with most types of organic compound.

There are three important factors which may influence the efficiency of this method: (I) the length of the hot zone, (II) the temperature at which it is maintained, (III) the time of contact of the hot gases inside the hot zone. By selecting a zone of reasonable dimensions (*e.g.*, one 35 to 40 cm long) maintained at 900° C., and provided with a fairly large contact area to ensure adequate mixing of the combustion products, it was found that the range of the method was extended considerably without introducing any unwieldiness in the apparatus. Even with these modifications certain compounds gave low results since they produced a carbon fog which was swept through the hot zone into the water absorption tube. This difficulty was overcome by inserting a plug of quartz wool into the combustion tube at the front end of the hot zone in which the fine particles were retained and burnt away completely with the movable burner.

---

* Present address: The University, Edgbaston, Birmingham, 15 (England).

It is obvious that if the length of the hot zone is increased sufficiently, all types of compounds will be combusted satisfactorily, but there is clearly a limit to the length which can be used conveniently, for an abnormal amount of bench space will be required. However the "empty tube" technique allows greater scope in altering the design of the tube since the problem of packing a modified tube does not arise. This has enabled us to design an assembly requiring considerably less working space than the normal combustion apparatus.

In designing the apparatus for rapid combustion analysis the aim has been to construct a small compact and portable unit allowing ease of manipulation. To attain this end, new features have been introduced which hitherto have not appeared in combustion practice.

The new features of the unit are (I) a vertical combustion tube, designed so that a zone of about 38 cm is heated by a furnace half this length. It is possible that some compounds may need a longer hot zone, for no method is universal. In this case the length of the vertical part of the combustion tube should be increased; (II) a split-type furnace of simple construction capable of attaining a temperature of 1000° C.; (III) a purification system in which the reagents may readily be replaced when exhausted.

These individual parts together with the furnace controls, oxygen pressure flow-meter and the movable burner, are assembled on a base to form a compact unit occupying a space of only 51 cm × 23 cm.

An apparatus on similar lines has also been designed for the determination of sulphur and halogen. This will be the subject of a further communication. Since it was desirable, for simplicity, to use an external absorbent for the retention of nitrogen oxides produced during the combustion of a nitrogen containing sample, and since known absorbents are not entirely satisfactory, a search for a more efficient reagent was undertaken. A number of possible absorbents was examined and granules of manganese dioxide were found to be satisfactory. Such a packing has been used throughout the present investigation, the absorption of nitrogen oxides being effected at room temperatures. Details of this work will be described in a later paper. No evidence was obtained during the investigation that moist Anhydrone absorbs sufficient nitrogen oxides to vitiate the hydrogen figure.

THE APPARATUS

1. *The Combustion Tube*

Because of the high temperature employed, the combustion tube (Fig. 1) is constructed of clear quartz, and consists of the following three members.

(i). A horizontal 9 mm bore tube 215 mm in length, with an oxygen inlet *a* situated 30 mm from the open end. The mouth may be closed either by a bung or B14 joint held with springs.

(ii). A vertical combustion chamber 25 mm internal diameter and 190 mm in length which is fused to (i), 20 mm from the lower flattened end. The outlet of the chamber consists of a 9 mm bore tube *b* in which five baffle plates 22 mm in diameter have been blown, and which proceeds from the upper rounded end of the chamber to within 20 mm of the lower end, where, by means of an internal seal, it protrudes at right angles.

(iii). A horizontal 9 mm bore tube 180 mm in length, which is fused to the outlet of (ii). This portion, which contains a roll of silver gauze terminates in an A14 cone joint and socket *c* drawn down to form a tapered tube 40 mm in length and 3 to 3.5 mm in outer diameter. This joint must be perfectly ground as no lubricant can be employed to form a gas tight fit. The joint is secured with springs.

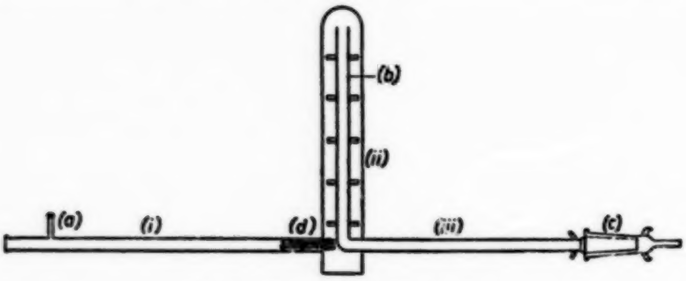


Fig. 1. The combustion tube

The baffle plates ensure adequate mixing of the combustion products and oxygen, and increase contact. The quartz wool plug *d* 40 mm in length retains carbon fog and is placed in such a position that a small portion of it protrudes into the chamber as shown in Fig. 1.

The unit is considerably simplified if no provision has to be made for sulphur and halogen containing samples. Then, the horizontal portion (iii) with its ground joint need only be 50 mm in length, terminating in the usual manner with a beak end.

The vertical chamber maintained at 900° C., and the shorter horizontal portion containing the silver gauze maintained at 650° C., are both heated by split-type furnaces.

The temperature of the silver gauze is lower than that originally recommended to minimise the volatilisation of silver halides. Although sulphur oxides do not react so readily at this lower temperature, sufficient compensation is provided by the longer zone used.

2. *The Design of the Split-Type Furnace*

As the three furnaces differ only in length and in the diameter of their hollow centres, only the furnace required to heat the vertical chamber is described.

This furnace is rectangular in shape and is constructed in two identical halves, 230 mm long, 80 mm wide, and 50 mm deep. The shell is made from 0.048" sheet-iron with welded end plates. Each half shell is filled with a block of Gibbons "HT-1" refractory insulating material (Fig. 2A) 197 mm in length and 77 mm in width with its centre cut out as shown in the diagram. This material can be sawn, filed and drilled to any desired shape without fracturing, and is an ideal material for constructing micro furnaces. The channel formed has a depth of 16 mm and is 32 mm wide. The two grooves (i), extending the entire length of the block, serve to house the element supports. At a distance of 35 mm from one end of the block two semicircular grooves (ii) are cut into the walls. These form a circular passage 15 mm in diameter, when the two halves are fitted together. These grooves allow the passage of the two horizontal members which project from the combustion chamber.

An end plate of refractory brick 16 mm long is placed at each end of the blocks.

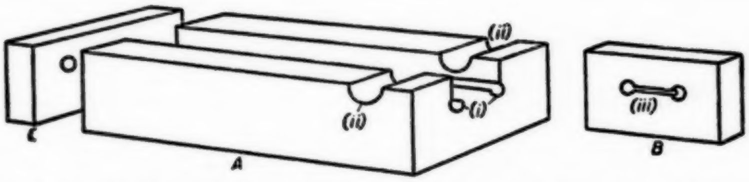


Fig. 2. Block of Gibbons "HT-1" refractory insulating material

The bottoms *B* have two 10 mm holes (iii) bored to a depth of 8 mm connected by a narrow groove of the same depth. The top plates, *C*, have holes of the same diameter drilled right through them. These connect with similar holes cut in the metal end plates of the shells. These holes which are 20 mm apart are required to position the element coil supports. The refractory blocks are firmly fixed in their metal case with alumina cement.

The element supports are four "Triangle HT.7681" alumina refractory tubes 230 mm long and 6.5 mm in internal diameter. Each tube projects through the top of the furnace for 8 mm and fits loosely so that it can be withdrawn from the furnace when replacing burnt-out coils. The heating elements for each half consist of one coil of 28 S.W.G. Nichrome V oxidized wire wound so that it fits snugly into its support tube and having a resistance of 50 ohms. Each coil is pulled out in the centre for a length of 22 mm so that two coils are formed, connected by a short length of straight wire.

To insert the elements into the furnace the coils are first placed into the circular grooves (i) with the connecting wire positioned in the narrow groove at the bottom of the refractory block B. The respective alumina tubes are then pushed through the holes in the top of the furnace and over the coils until they rest in the lower hole in the bottom plate. The connecting wires from the coils, simply a short length of the element wire pulled out from each coil, insulated with beads, are connected in series to the source of current through a porcelain block screwed to the top of the fixed half of the furnace. As an added precaution this block is covered with a small metal cap.

The two halves of the furnace are mounted vertically on a heat resistant base plate 190 × 75 mm. The back half is permanently fixed to it with three hank bushes, and the front section is raised to the same height with two hank bushes fixed to the metal end plate of the furnace case. The two sections are firmly pressed together with a metal clip at each end. This clip consists of a three sided metal band which drops over the top of the furnace; the free ends, which terminate in slots, engage in a rod screwed to the back of the furnace. The two sections are held firmly when a screw, which passes through a threaded hole in the front portion of the band, is tightened up against the furnace wall.

The same base plate serves to house the smaller furnace required to heat that portion of the combustion tube containing the silver gauze. The length of this furnace is 105 mm. The base plate is supported by means of a 70 mm length of 12.5 mm diameter brass rod which fits into an adjustable brass support screwed to the main base of the unit.

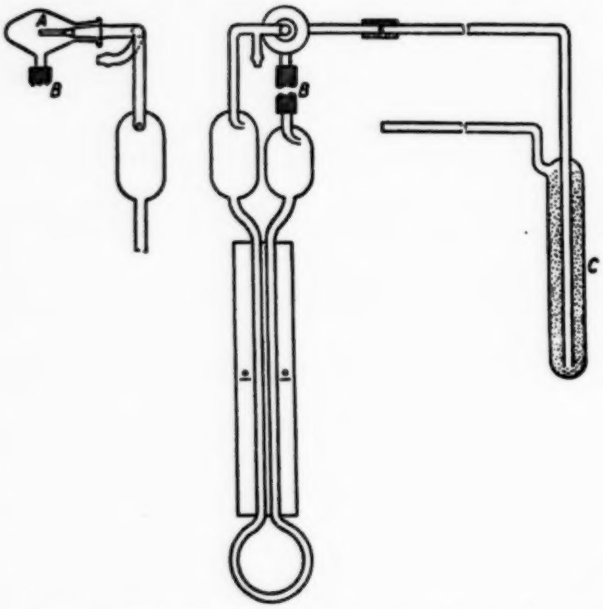


Fig. 3. The purification system and the preheater

3. *The Purification System*

Oxygen which is drawn direct from a cylinder and metered down with a needle valve, is controlled firstly with a Pregl pressure regulator provided with a sufficient head of water, then with a pinch cock, and finally with the capillary of the flow-meter (Fig. 3A) to give a flow of 50 ml per minute.

The Preheater

The preheater is constructed of 14 mm bore quartz tubing (Fig. 3C) and is filled with platinized asbestos. The furnace 170 mm in length is maintained at 700° C. Connection is made to the flow-meter and drying train with 3 mm bore thick-walled impregnated rubber tubing.

The Drying System

The removal of carbon dioxide and water is effected in Pregl's combustion

References p. 129.

train by suitable absorbents contained in a small U-tube. Whilst this system is also adequate for the rapid method, its incorporation in the combustion unit militates against any attempt to produce an apparatus which can be manipulated with the minimum of trouble. An attempt has been made to produce a scavenging train in which the various reagents can be replaced without interrupting the oxygen flow and without having to disconnect rubber tubing connections.

The apparatus shown in Fig. 4 consists of two metal blocks 60 mm in diameter and 20 mm long, each containing four cylindrical holes of 17.25 mm diameter bored to a depth of 7 mm. Four glass tubes *A* 135 mm long and 13.5 mm in diameter, each provided with small flanges at the ends, fit into the holes, and are seated with rubber washers containing a small central hole. Connection between the tubes is provided by holes in the two metal blocks, so arranged that both inlet from the preheater *B*, and outlet to the combustion tube *C* are situated in the uppermost block. The apparatus is clamped together by a central rod *D* which is permanently fixed to the uppermost block and has a screw-thread at its lower end. This passes through a central hole in the lower block and is secured with a large adjusting nut *E* on which the block rests.

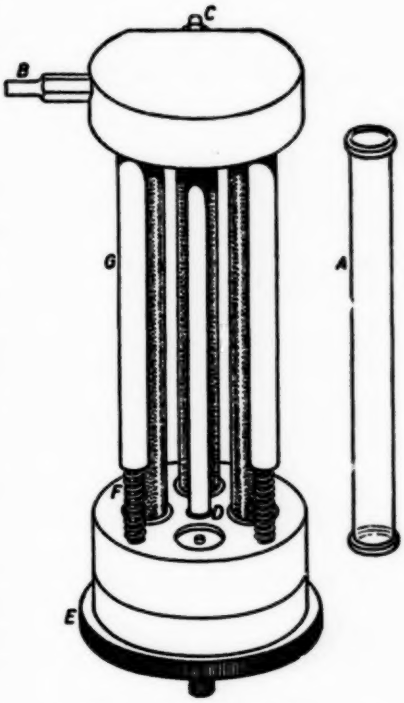


Fig. 4. The drying system

Four guides consisting of metal rods *F* and tubes *G* containing springs keep the assembly in position. Four Terry clips are fitted to the central rod to keep the glass reagent tubes in an upright position whilst the tubes are being clamped. An adjustable clamping rod completes the fitments of the apparatus. This is also fixed to the uppermost block.

To insert the glass tubes, the large nut *E* is unscrewed until the tubes slip in between the two blocks and drop into their appropriate lower holes. The nut is then screwed up until a gas-tight system is obtained.

Each of the glass tubes is filled in the following order with Anhydrone, manganese dioxide, soda asbestos, and Anhydrone.

4. *The Combustion Burner*

For simplicity, the combustion of the sample is effected with a gas burner. The burner is fitted with a fish-tail head and overhead tunnel, and is mounted on an adjustable frame with an arrangement which allows the necessary movement during the combustion. This movement is obtained with two grooved wheels resting on a tubular rail; a rack and bakelite pinion fitted with a knurled head controls the movement of the burner.

Movement of the short length of wire gauze, necessary to protect the tube and to procedure even heating during combustion, is effected at the same time. Two adjustable nickel wires project downwards from the metal tunnel to about 3 mm above the combustion tube, one on either side of the length of wire gauze. The ends terminate in semicircular pieces so that movement of the burner produces a corresponding movement of the gauze.

Automatic control of the combustion by means of the usual devices, though tried out, proved unnecessary since the duration of the combustion is far too short to warrant its introduction.

5. *The Absorption System*

Flaschenträger absorption tubes are used in preference to Pregl tubes as they eliminate the need of a Mariotte bottle.

The container for the nitrogen oxide absorbent (Fig. 5) which is inserted between the absorption tubes, consists of a 140 mm length of 20 mm bore glass tubing closed at one end with a B14 gas leak joint. The inner tube (i) below the joint is 130 mm long and 7 mm in internal diameter, and is filled with 10–14 mesh granules of manganese dioxide which has been heated in an oven at 150° C. for 24 hours. The cone of the joint (ii) is filled with Anhydrone. Tube (iii) is 14 mm in outer diameter and is sealed to the bottom of the absorber. This allows the inlet (iv) and outlet (v) tubes for connection to the absorption tubes to be positioned at either end of the absorber, and increases the path of the gas flow, thus effecting greater dilution of oxygen and nitrogen oxides. One filling of manganese dioxide will last for about 50 determinations on nitrogen containing compounds.

The roll of silver gauze in the combustion tube is extended to the beak to ensure that the issuing gases remain hot until the water absorption tube is reached.

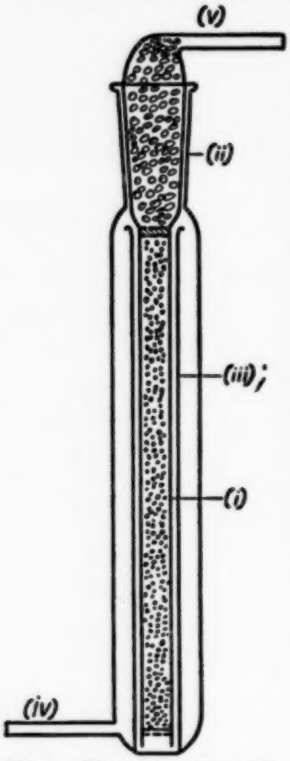


Fig. 5. The nitrogen oxide adsorbent

Assembly

The assembled unit is shown in Fig. 6. The furnaces and movable burner assembly are mounted on a base of heat resisting material 14 mm thick, 510 mm long and 230 mm wide.

The purification system flow-meters and furnace controls (Fig. 7) are fixed to an upright panel of heat resisting material 380 mm high, 500 long and 7 mm thick,

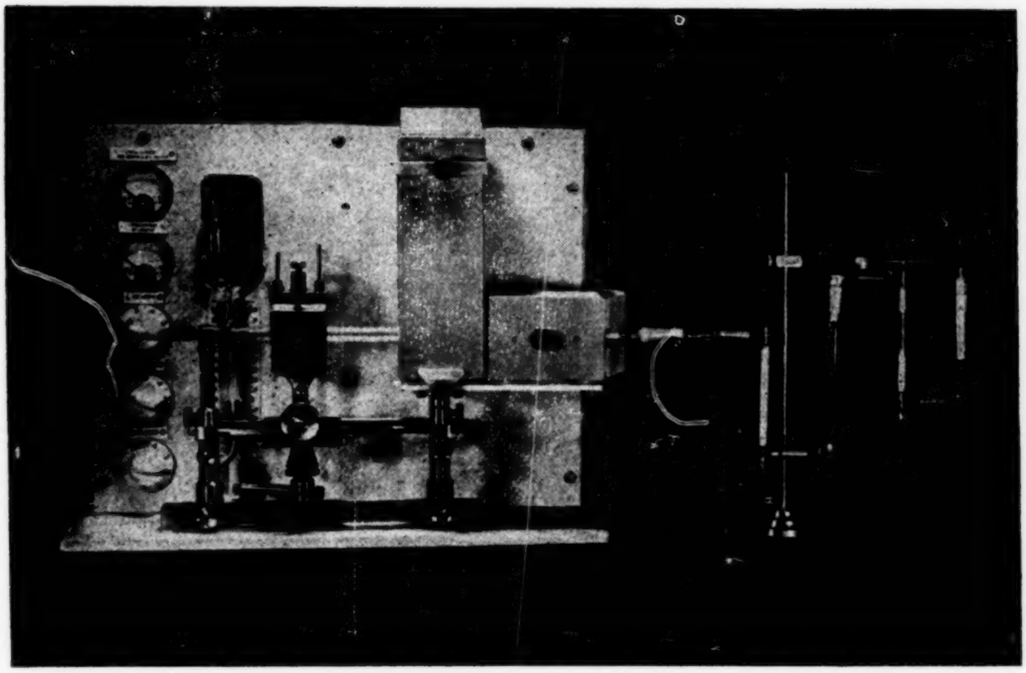


Fig. 6. The assembled unit

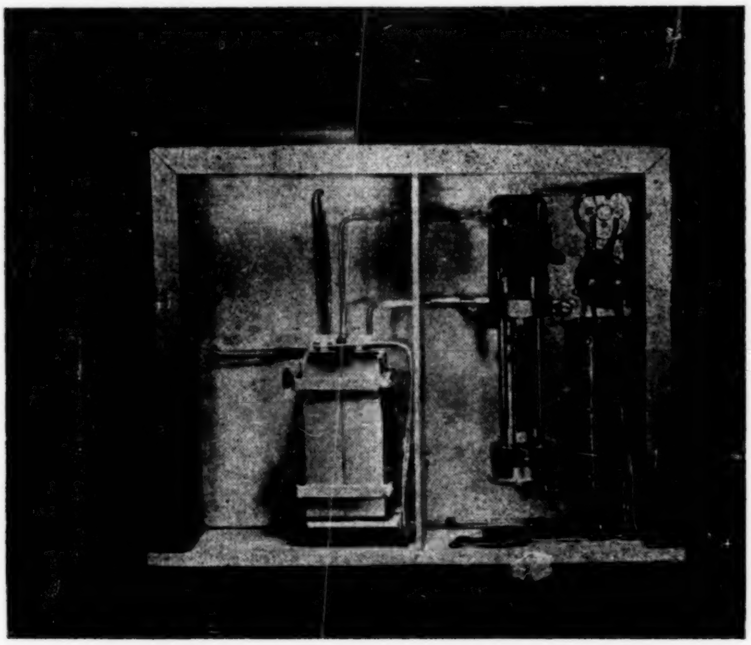


Fig. 7. The purification system flow-meters and furnace controls

References p. 129.

positioned behind the combustion tube assembly. Each furnace control consists of a Sunvic "Simmerstat" Type "TYC" and an ammeter 0–5 amp range. The panel is enclosed in a well ventilated case provided with a movable back of metal gauze and with gauze ventilation panels in the top and the side nearest to the preheater furnace.

PROCEDURE

When the apparatus has been assembled oxygen is passed through the heated combustion tube for three hours. During this period the temperatures of the furnaces are adjusted to pre-arranged settings. The absorption tubes are then connected to the apparatus to enable them to reach equilibrium with the purification system and to be swept out with oxygen. After 15 minutes the tubes are disconnected according to the following procedure.

The oxygen flow is adjusted by means of the PREGL pinch-cock to 4 ml per minute and after one minute has elapsed the outlet tap of the carbon dioxide tube is closed. After a further period of one minute the remaining three taps of the absorption tubes are closed, starting with the inlet tap of the carbon dioxide tube. When the tubes are connected to the apparatus the taps are opened in the reverse order. When the tubes have been disconnected the nitrogen oxide absorber is attached to the combustion tube with the guard tube attached to its outlet, and the oxygen flow increased to its original value of 50 ml per minute.

The tubes are then wiped in the usual manner, the inlet tap of each, being given a complete turn to allow atmospheric pressure to be reached before placing in the balance case.

We have found that the tubes reach equilibrium for weighing if, after wiping, the water tube is placed on the balance pan, and the carbon dioxide tube on a glass stand inside the balance case. In this manner weighing is begun in 5 minutes from wiping the second absorption tube.

After weighing, the tubes are attached to the combustion tube, the oxygen flow being readjusted beforehand to 4 ml per minute. Both taps of the desiccant tube and the inlet tap of the carbon dioxide tube are opened, and the weighed sample introduced into the combustion tube, the boat being pushed to within 75 mm of the furnace. The outlet tap of the carbon dioxide tube is then opened and the oxygen flow increased to 50 ml per minute. Combustion of the sample is then started.

Before the freshly filled nitrogen oxide absorber and water and carbon dioxide tubes are used, they are conditioned by combustion of a few milligrams of benzoic acid.

The Combustion

The roll of iron gauze is pushed to within 5 mm of the handle of the boat and

References p. 129.

the movable burner adjusted so that its flame is just touching the gauze. When the sample has melted or begins to decompose, the burner, which moves the gauze also, is pushed forward slowly until about one quarter of the boat's length is covered by the gauze. At this stage the contents of the boat should have distilled along the tube, the vapours being carried by the fast oxygen stream towards the hot zone. If the substance is of the type that forms carbon fog it will be observed that the outer surface of the quartz wool plug will have darkened. In this case, when the burner has reached the furnace and the boat also been strongly heated that part of the tube nearest the furnace is heated for an extra 3 minutes to ensure complete oxidation of the carbon deposit. If the combustion is proceeding normally, the burner is continually moved towards the furnace until any liquid or solid still remaining is driven into the quartz plug where it is burnt away completely. This part of the procedure should take about 6 minutes to complete. Finally, the area close to the furnace is heated with a strong flame, and the burner is moved back towards the boat which is also heated strongly. When a total period of 10 minutes has elapsed (some compounds may need up to 15 minutes) the oxygen flow is decreased to 4 ml per minute and the procedure outlined above for removing the absorption tubes carefully repeated.

When the tubes have been weighed the substance for the next analysis is weighed out. If two operators work one unit it is possible to carry out three determinations an hour using two sets of absorption tubes.

SOURCES OF ERROR

The most important source of error is incomplete combustion caused by too rapid combustion of the sample. This stage of the procedure is critical and should be done carefully. A variation in oxygen flow during the combustion process appears to have a marked effect. It was observed during the preliminary work when the PREGL pressure regulator was omitted from the train that if the pressure dropped to about 40 ml per minute or increased above 50 ml per minute and was again adjusted to its normal value, low carbon figures were invariably obtained. The values were usually between 0.5 to 1.0% below the theoretical.

The gradual rather than the rapid combustion of the sample is desirable so that the vaporized material enters the combustion chamber in a continuous stream during the stated period of 6 min. The combustion of benzoic acid is a good illustration. The subliming material can be seen traversing the length of the tube in a continuous stream, and as combustion proceeds and the burner is moved up towards the furnace the particles become less dense. This compound is an ideal one for the beginner to use to acquire practice in rapid combustion technique.

The technique described for the removal of the absorption tubes from the train has been chosen after considerable experimental work. The rapid gas flow through the system greatly affects the blank equilibrium, and inconsistent results are obtained if the procedure described is not rigidly adhered to.

Negligible blanks are readily obtained with the fast oxygen flow provided the surrounding air-temperature of both the purification and absorption systems agree to within 5° C. An increase of 15° C. in the air temperature surrounding the purification system produces a blank of about 0.150 to 0.200 mg in the water absorption tube.

A source of error not apparent in the normal method arises after the carbon dioxide tube has absorbed about 150 mg of carbon dioxide. It was observed that low carbon values were obtained when this figure was exceeded. At first it was thought that this was caused through incomplete retention of the gas by the absorbent. Later, when a series of blanks was carried out using a tube which gave consistently low carbon results, the weight of the tube continually decreased to an extent sufficient to cause a serious discrepancy in the results. This loss, for a combustion time of 15 minutes was about 0.100 mg. When a weighed tube filled with Anhydrone was attached to the exit end of the carbon dioxide tube the former increased approximately this amount. We have assumed therefore that the loss is due to escape of water vapour, which is a product of the reaction between the carbon dioxide and the soda-asbestos used to absorb it. The normal length of the desiccant placed in the outlet end of the tube is not sufficiently great to retain the water completely after a period of use, and a small amount of moisture is driven out by the fast gas stream. The life of the tube may be extended if equal lengths of anhydrone and soda-asbestos are packed into the absorption tube.

A final source of error arises from the porosity which is sometimes observed with quartz combustion tubes. This effect is serious if the quartz is overheated and a crystalline form produced. It was found that by working the tube in a suitable flame and blowing out the striae present, a clear transparent surface is obtained. After this treatment the tube remains satisfactory for a comparatively long time. With proper care the combustion tube will last for at least 1,000 combustions.

SUMMARY

Based on the earlier work of Belcher and Spooner and of Ingram, using the "empty tube" technique, a new type of combustion apparatus has been designed. The combustion zone of the tube consists of a vertical, double surface chamber heated by a special type of split furnace. The purification system has been specially designed to allow replacements to be readily effected. Sulphur oxides and halogens are absorbed on heated silver, and nitrogen oxides by an external absorbent. The whole assembly is small and compact and only takes up 51 × 23 cm of bench space without attachment of the three absorption tubes. The combustion may be completed in 10 minutes.

RÉSUMÉ

Les auteurs proposent un nouveau type d'appareil à combustion, selon la technique du "tube vide", d'après des travaux de Belcher et Spooner, et d'Ingram. La zone de com-

References p. 129.

bustion du tube consiste en une chambre verticale, à double surface, chauffée par un four de type spécial. Grâce à un système *ad hoc*, la purification de l'oxygène peut se faire très rapidement. Les oxydes du soufre et les halogènes sont absorbés sur de l'argent chauffé, et les oxydes d'azote, dans un absorbeur externe. L'appareil est petit et compact et occupe seulement, sans les tubes d'absorption, une surface de 51 × 23 cm. La combustion peut être complète en 10 minutes.

ZUSAMMENFASSUNG

Ein neuer Verbrennungsapparat wird vorgeschlagen, der sich, nach Arbeiten von **BELCHER UND SPOONER** und von **INGRAM** auf die Technik der "leeren Röhre" gründet. Die Verbrennungszone des Rohres besteht aus einer vertikalen Kammer mit doppelter Wand, die durch eine besondere Heizvorrichtung erwärmt wird. Durch ein besonderes System kann die Reinigung des Sauerstoffes sehr rasch erfolgen. Die Schwefeloxyde und Halogene werden an erhitztem Silber, die Stickoxyde an einem äusseren Absorptionsapparat absorbiert. Die ganze Apparatur ist klein und kompakt und nimmt, ohne die 3 Absorptionsröhren, nur eine Oberfläche von 51 × 23 cm ein. Die Verbrennung kann in 10 Minuten beendet werden.

REFERENCES

[1] A. E. BEET AND R. BELCHER, *Fuel*, 19 (1940) 42; R. BELCHER, *Ibid.*, 172; R. BELCHER AND C. E. SPOONER, *Ibid.*, 20 (1941) 130; Ibid., *Ind. Chemist*, 19 (1943) 653.

[2] British Coke Research Association "*Recommended Methods of Analysis for use in the Coking Industry*". Bulletin No. 1.

[3] R. BELCHER AND C. E. SPOONER, *J. Chem. Soc.*, (1943) 313.

[4] G. INGRAM, *Analyst*, 73 (1948) 548.

Received August 19th, 1949

AN AREAL METHOD FOR CALIBRATING MICROBURETTES

by

JOHN B. BUCK, MARGARET L. KEISTER, AND M. R. ZELLE

Laboratory of Physical Biology, National Institutes of Health, Bethesda 14, Maryland (U.S.A.)

INTRODUCTION

Technical difficulties[1, 2, 3, 4] have precluded direct gravimetric calibration of microburettes and microinjection pipettes in the range 0.1 to 1.0 μl, and have limited analyses of delivery variation to volumes far larger than the instruments' claimed lower limits[1, 4, 5, 6]. Since delivery error is not constant with different volumes[7], and since unsuspected orifice errors may occur[8], linearity of delivery and experimental variation between repeated deliveries should be determined over an instrument's entire range. The following simple method permits such determinations on volumes as small as 0.1 μl.

METHODS

The method is based on the fact that if different volumes of liquid are spread out in uniform sheets of the same thickness, the areas of the sheets are in the same ratios as the corresponding volumes. An attempt to approximate such conditions was made by expelling droplets of dye solution on to filter paper. We used a screw-driven syringe which had a replaceable, square-cut capillary glass tip of 100 to 200 μ bore and a mechanical means for turning the control knob accurate and strictly reproducible fractions of one revolution[8]. However, any devices with fine delivery tips could be used, including those in which volume is read on graduated capillary barrels. Only two dyes (0.25% aqueous methylene blue and saturated Sudan IV in kerosene), and two papers (handmade Whatman no. 1 and machine-made Schleicher and Schuell no. 575) were used in this exploratory investigation. In making dye spots the delivery tip was held against the paper at an angle of 30° to prevent creep and imbibitional leakage. After the paper had dried 12 to 24 hours at room temperature in a horizontal position, the major and minor axes of the spots were measured at 7 X and the areas calculated as for ellipses. (The elliptical shape of the spots is due to preponderant fiber direction in the paper.) The syringe was calibrated gravimetrically over part of its range by weighing a cylindrical reservoir after each of a series of aliquots of water or kerosene was expelled into or withdrawn from it. Determinations were corrected for evaporation error as described in the legend of Table I.

RESULTS

Four gravimetric and four areal calibrations are presented in Tables 1 and 2, and these, with four additional areal calibrations done on a different day, are

TABLE I

WEIGHTS OF WATER AND KEROSENE EXPELLED ("OUT") OR WITHDRAWN ("IN") BY FRACTIONAL REVOLUTIONS OF A 32 THREAD PER INCH IMPELLER USED WITH 1 ml TUBERCULIN SYRINGE*

Fraction of one rev.		Water								Kerosene							
		Run 1				Run 2				Run 1				Run 2			
		No. obs.	Mean wt. mg	Mean coeff. var. %	Corr. vol. µl	No. obs.	Mean wt. mg	Mean coeff. var. %	Corr. vol. µl	No. obs.	Mean wt. mg	Mean coeff. var. %	Corr. vol. µl	No. obs.	Mean wt. mg	Mean coeff. var. %	Corr. vol. µl
0.125	out	22	1.36	10.6	1.78	22	1.38	8.7	1.77	20	1.31	11.4	1.76	23	1.30	10.2	1.73
	in	22	2.21	8.9		22	2.16	8.0		21	1.44	10.4		18	1.43	8.5	
0.25	out	19	3.02	7.3	3.50	21	2.98	5.8	3.48	21	2.70	4.2	3.52	19	2.73	3.1	3.54
	in	17	3.98	4.7		22	3.99	4.7		20	2.83	7.4		19	2.83	6.7	
0.5	out	20	6.41	2.5	7.02	22	6.39	3.2	7.00	21	5.45	3.4	7.03	21	5.41	3.0	7.03
	in	18	7.63	3.0		22	7.60	4.3		21	5.60	5.3		21	5.63	4.0	
1.0	out	18	13.22	2.2	13.96	18	13.19	1.3	14.00	18	10.94	1.8	14.07	22	10.95	2.5	14.07
	in	16	14.71	1.3		16	14.81	1.2		19	11.15	2.3		21	11.14	1.8	

* Both water experiments done on one day, both kerosene experiments on another. The difference between "in" and "out" weights was shown, in other experiments, to be exactly twice the weight of liquid which evaporated in the period required to make one measurement (either in or out). Hence the "corrected volume" was computed as the mean of "in" and "out" weights divided by the specific gravity of the liquid (0.785 for the kerosene used). Impeller turned at rate of 1 revolution per minute. Delivery tip withdrawn during weighing.

TABLE II

AREAS OF SPOTS PRODUCED ON FILTER PAPER BY DYE SOLUTIONS EXPELLED BY VARIOUS FRACTIONS OF ONE REVOLUTION OF A MICROSYRINGE IMPELLER*

Fraction of one rev.	Approx. vol. μl	0.25% aqueous methylene blue						Saturated Sudan IV in kerosene					
		Run 1			Run 2			Run 1			Run 2		
		No. obs.	Mean area	Coeff. of var. %	No. obs.	Mean area	Coeff. of var. %	No. obs.	Mean area	Coeff. of var. %	No. obs.	Mean area	Coeff. of var. %
0.01	0.14	25	178	10.4	40	175	13.9	25	577	7.7	21	565	8.9
0.02	0.28	28	278	8.5	35	279	11.6	25	1010	6.8	14	1018	4.4
0.04	0.56	22	485	7.9	26	495	7.8	23	1876	4.6	17	1829	6.3
0.08	1.12	18	884	5.1	20	873	6.0	17	3295	5.6	16	3210	3.9
0.125	1.75	18	1272	3.4	15	1377	2.9	10	4867	4.0	13	4692	4.1
0.16	2.24	15	1484	3.9	16	1422	4.2	15	5904	5.9	17	5938	2.3
0.25	3.50	15	2180	3.9	11	2264	2.9	10	8578	3.4	11	8200	4.1
0.50	7.00	14	3772	1.9	12	3850	3.8	10	15199	3.1	10	14852	3.6
1.00	14.00	12	6109	2.9	14	6330	4.1	10	26479	1.3	10	26213	1.8

* "Areas" in arbitrary units (multiply by 0.024 to convert to mm²). Whatman No. 1 paper. All runs done on same day, and all spots in a single experiment made on same piece of paper. Impeller turned at rate of 1 rev./minute.

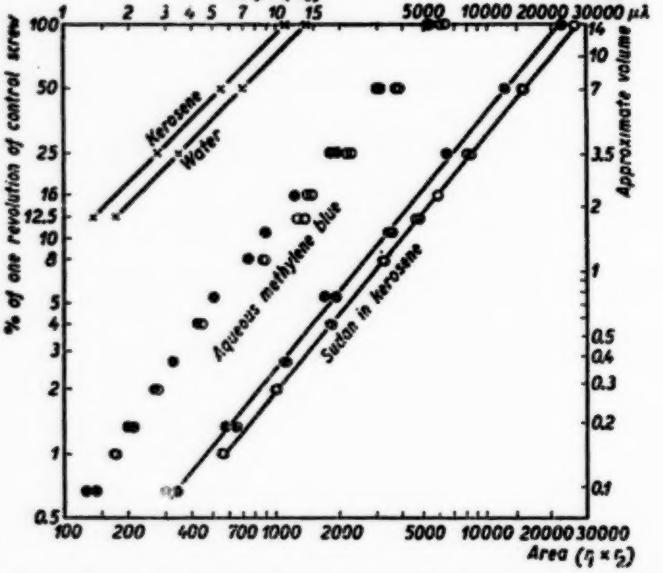


Fig. 1. Relation between fractional revolutions of impelling screw, the weights of aliquots of liquid expelled, and the areas of spots produced on filter paper by such aliquots. Crosses, gravimetric determinations from Table I (the duplicate experiments exactly superimpose). Open circles, areal data from Table II. Closed circles, areal calibrations made on a second day.

plotted in Fig. 1 on log axes. The results show that fractional turns of the impeller screw are directly and strictly proportional to the corresponding weights of liquid

References p. 134.

expelled, over the range of $^1/_8$ to 1 revolution; that fractional turns are regularly related to the areas of the spots made by corresponding volumes of liquid, over the range $^1/_{150}$ to 1 revolution; and that duplicate calibrations on the same day agree very closely.

Assuming that screw revolutions and quantities of liquid delivered were linearly related, not only over the range accessible by gravimetric calibration but down to 0.09 μl, the areal method reflected accurately this linearity of delivery.

An analysis of variance of spot area showed that 85% of the overall variation was due to actual variation in delivery. (Variation between spot sizes on different samples of Whatman no. 1 paper, between measurements of the same spots by different people, and between repeated measurements of the same spots by one person were negligible). Similarly, the variations in the gravimetric analyses were mainly ascribable to variation in delivery, balance error being significant only for the smallest volume (ca. 1.75 μl). Accordingly, since the coefficients of variation are comparable over the range covered by both calibrations, it can be concluded that the methods are of equivalent accuracy, and, further, that the areal method gives a valid estimate of delivery variation over the full range of the instrument.

Though both dyes give usable results, the relationship between methylene blue spot sizes is somewhat less regular than with Sudan, probably because the former spots have slightly serrated margins. However, Sudan spots fade somewhat over several months and hence are less suitable for permanent records.

It is of interest that whereas volumes derived gravimetrically (Tab. 1) are in the expected 1:2:4:8 ratio, the same volumes estimated by the areal method are related by an exponent of about 1.2 (calculated from the Sudan results in Tab. 2). This means that spot area does not increase as rapidly as does volume. A reasonable explanation of this is the fact that the ratio of circumference to area falls with increasing spot size, so that proportionately more solvent evaporates from the spot without carrying dye out into the paper. This possibility is supported by the fact that the largest Sudan spots are slightly, and the largest methylene blue spots markedly, darker than the smallest ones.

Supplementary tests showed that methylene blue spots are less regular in outline and 20% larger on the S & S paper than on the Whatman; that the length-width ratio of the spots is about 1.1 on the Whatman paper and 1.3 on the S & S; and that both papers are suitable for areal calibrations. Drying the paper at 60° instead of 25° C. was found not to affect methylene blue spot size, but to decrease Sudan spot size a significant 7%. Overnight standing of the filter paper in saturated water vapour increased methylene blue spot size 25%. Accordingly, day-to-day variations in laboratory temperature and humidity are considered the cause of the small but significant differences between areal calibrations made on different days (*e.g.*, the Sudan lines in Fig. 1), and it is recommended that if calibrations are required on more than one day they be carried out in constant temperature and humidity as with other chromatographic techniques.

References p. 134.

Grateful acknowledgement for valuable suggestions is made to JEROME CORNFIELD of the Division of Public Health Methods, U.S. Public Health Service.

SUMMARY

At a given temperature and humidity the areas of spots produced on filter paper by minute droplets of dye solution are related exponentially to the corresponding volumes. Areal calibration can be used to check the linearity of delivery of microburettes and microinjection syringe systems, and to estimate the variation between repeated deliveries of volumes as small as 0.1 μl.

RÉSUMÉ

Pour une température et une humidité déterminées, les surfaces des taches, produites sur papier filtre, par des très petites gouttes d'une solution de colorant, sont proportionnelles, exponentiellement, aux volumes correspondants. Ce procédé d'étalonnage peut être utilisé pour vérifier la régularité d'écoulement des microburettes et des seringues de micro-injection, et pour estimer les variations de volumes jusqu'à 0.1 μl.

ZUSAMMENFASSUNG

Bei einer bestimmten Temperatur und Feuchtigkeit sind die von sehr kleinen Tropfen einer Farbelösung auf Filterpapier hinterlassenen Flecke, den entsprechenden Volumina exponentiell proportional. Diese Kalibriermethode kann benützt werden, um die Regelmässigkeit des Ausflusses von Mikroburetten und Mikroinjektionsspritzen zu kontrollieren und die Volumänderungen bis zu 0.1 μl zu verfolgen.

REFERENCES

[1] J. W. TREVAN, *Lancet*, 202 (1922) 786.
[2] R. CHAMBERS AND M. J. KOPAC in MCCLUNG'S "*Handbook of Microscopical Technique*" (1937) Hober.
[3] M. J. KOPAC in REYNIER'S "*Micrurgical and Germ-Free Methods*" (1943) Thomas.
[4] P. F. SCHOLANDER, G. A. EDWARDS AND L. IRVING, *J. Biol. Chem.*, 148 (1943) 495.
[5] E. M. P. WIDMARK AND S. L. ÖRSKOV, *Biochem. Z.*, 201 (1928) 15.
[6] K. LINDERSTRÖM-LANG AND H. HOLTER, *Compt. rend. trav. lab. Carlsberg*, 19 (1931) 19 pp.
[7] L. YOUNG, *Can. J. Research E*, 25 (1947) 137.
[8] J. B. BUCK, *Anat. Record*, 99 (1947) 71, and *Rev. Sci. Instruments*, 20 (1949) 676.

Received August 19th, 1949

NOTES ON THE SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF COPPER AS DIETHYLDITHIOCARBAMATE

by

T. C. J. OVENSTON AND C. A. PARKER
Royal Naval Scientific Service, British Admiralty (England)

INTRODUCTION

The properties of some metallic dithiocarbamates were investigated by **Delépine**[1] who first suggested the use of a solution of a dialkyldithiocarbamate for the detection of traces of copper[2]. **Callan and Henderson**[3] found that in dilute neutral solution the diethyl compound gives turbidities or colours with eighteen of the common metals, and the many methods which have since been recommended for the determination of copper with this reagent have aimed at the suppression of the interference caused by one or more of these elements by the choice of suitable conditions.

Callan and Henderson themselves eliminated the interference of zinc by working in a sufficiently ammoniacal medium. **Haddock and Evers**[4] suppressed the interference of iron by adding citric acid and ammonia, and finally extracting the copper complex with carbon tetrachloride as suggested by **Grendel**[5]. For a scheme of analysis for a number of metals present as traces in organic compounds **Strafford, Wyatt, and Kershaw**[6] preferred to extract the copper complex with chloroform from 2 N acid. **Karsten, Rademaker, and Walraven**[7], who also used chloroform, found that an improvement in the suppression of the iron interference could be made by reducing the amount of reagent present to the minimum. **McFarlane**[8] used ammoniacal pyrophosphate to suppress the iron interference and extracted the complex with amyl alcohol. Pyrophosphate is particularly effective, but can be used only in the absence of calcium. Other extraction solvents which have been proposed include isoamyl alcohol[9], isoamyl acetate[10] and bromobenzene[11].

The use of an extraction procedure possesses important advantages. The solubility of the copper complex in water is very small and all but very dilute solutions of copper produce a suspension with the reagent. A dispersing agent may be used to stabilise the colloid[12], but such solutions are not ideal since they are likely to show less reproducible absorption than true solutions such as are obtained in organic solvents. Furthermore, those elements producing white turbidities in aqueous media do not interfere, even if they are extracted with the copper, since they show no absorption in the visible range. In addition, the extraction procedure provides a method of concentrating the copper with a resulting gain in sensitivity. The objection of HOAR[12] that effective extraction may be tedious, is not valid provided that conditions are chosen which show a favourable partition of the copper between the two phases.

The present study was undertaken in order to determine the conditions most suitable for a convenient and reliable method of estimating microgram quantities of copper in beryllium compounds, but it is believed that the results are of general application.

1. *Preliminary Selection of Conditions*

Since moderate amounts of iron had to be tolerated it was decided to employ solutions of a composition similar to that originally recommended by HADDOCK AND EVERS. These workers recorded that a moderate excess of ammonium hydroxide does not interfere, and a normality of 2 was selected for the present work. The use of the equivalent of 3.5 g of ammonium citrate per 50 ml ensured that beryllium corresponding to 1 g of BeO would remain dissolved in this alkaline medium.

Extraction efficiencies for the copper complex from this aqueous medium were measured for carbon tetrachloride, chloroform, *n*-amyl alcohol, isoamyl alcohol and isoamyl acetate. In all cases partition into the organic phase was almost complete (97–99%) in a single extraction. The first two were the most easily obtainable, and of these carbon tetrachloride was chosen because of its lower volatility. Some extractions were carried out from 2 N ammonium hydroxide containing no ammonium citrate or ammonium sulphate. Very poor efficiency was found, and it is evident that high salt concentration greatly favours the extraction.

Consideration was also given to the method proposed by STRAFFORD, WYATT AND KERSHAW[8], who employed the reagent in the form of the diethylammonium salt which was formed directly from diethylamine and carbon disulphide. Whilst offering certain advantages, the extracted complex does not appear to give a typical absorption spectrum, and extinction measurements appeared to be rather less precise. Also, without the more tedious double extraction procedure described for the "extended scheme", the 2 N acid condition was found to tolerate less iron than the method to be described.

2. *Absorption Spectrum of Copper Diethyldithiocarbamate and Selection of Operative Wavelength*

The absorption curve of the copper complex in carbon tetrachloride is shown in Fig. 1. The absorption of violet light in the region of 436 mμ has always been employed for analytical purposes. The appearance of absorption maxima at 294 mμ and 272 mμ, the latter being about 2 ½ times as high as that at 436 mμ, suggested the possibility of improving the sensitivity of the method by measuring the absorption in the ultra-violet. Unfortunately, the complexes of some other elements absorb strongly in this region; for example, the zinc complex, which does not absorb at 436 mμ, absorbs strongly below 300 mμ. Even in the absence of other metals the normal blank absorption is higher and more difficult to control. It was concluded, therefore, that spectrophotometric determination of the copper complex in carbon tetrachloride is best made at 436 mμ.

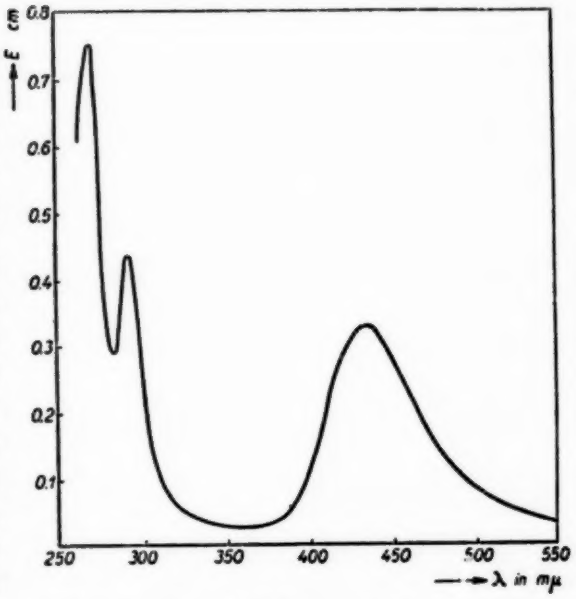


Fig. 1. Absorption spectrum of copper DDC in CCl_4; 1.5 μg per ml of Cu

3. *Procedure used for the Determination of Copper*

Special care was necessary in the purification of the reagents.

The preparation and purification of the ammonium citrate reagent was similar to that described by KARSTEN, RADEMAKER, AND WALRAVEN[7]. 69 g of citric acid monohydrate were dissolved in 120 ml of water and neutralized by the addition of 20 ml of 14 N ammonium hydroxide. 10 ml of freshly prepared 1% w/v sodium diethyldithiocarbamate (DDC) were added and the solution then extracted successively with two 20 ml portions of carbon tetrachloride. A further 2 ml of DDC reagent was added to the aqueous phase which was then extracted again with two further 20 ml portions of solvent. This operation was repeated until no further colour was extracted. The final solution was tested with copper to confirm that no DDC has been left. This was necessary because if DDC is introduced into the sample solution while it is still acid, any iron present will not be complexed by the citric acid and will combine with the DDC. Once formed, the iron complex with DDC is not decomposed again on the addition of ammonia, and will cause serious interference in the copper determination.

14 N Ammonium hydroxide was prepared by distilling 250 ml of reagent grade material (sp.gr. 0.88) by gentle warming, using an all-glass still. The distillate was passed into 100 ml of water, cooled in an ice bath, until the volume in the receiver had reached 200 ml. The redistilled material was standardised and diluted as necessary.

1% w/v DDC reagent was prepared freshly every few days as required from pure sodium diethyldithiocarbamate, and the solution was stored in an amber bottle.

All water employed for the solutions and tests was purified by redistilling ordinary distilled water from an all-glass still.

Preliminary solution of sample was made in sulphuric acid, diluted as required from reagent quality concentrated acid, which was sufficiently pure without further treatment.

The sample, in this case 1 g of BeO, was brought into solution and diluted to 20 ml, the acid normality being adjusted to 6.5. 10 ml of the ammonium citrate reagent were added. After mixing, 20 ml of 14 N ammonium hydroxide were slowly added with cooling. The solution was transferred to a 100 ml pear-shaped separator, using 3 × 2 ml of water for transferring the last traces. *All subsequent operations were carried out with the minimum exposure to light.*

1 ml of DDC reagent was added and the solution mixed. The solution was then shaken vigorously with 2 ml of (reagent grade) carbon tetrachloride. The solvent phase was allowed to settle completely, with slight agitation to remove droplets from the surface of the aqueous phase. The CCl_4 phase was then run off through a micro-funnel containing a small plug of glass wool (previously washed with CCl_4) into a 10 ml calibrated flask. 0.5 ml of CCl_4 was added to the separator and run off, without shaking, through the same micro-funnel into the flask. The extraction was then repeated with a further 3 × 2 ml quantities of CCl_4, and the outside of the stem of the separator was finally washed down with another 0.5 ml of CCl_4. The temperature of the flask was adjusted to 20° C. and the contents made up to 10 ml with CCl_4.

The extinction of this solution at 436 mμ was measured within an hour with a Beckman photoelectric spectrophotometer using a cell of nominal thickness of 1 cm, with pure CCl_4 in the comparison cell. The extinction was corrected for actual cell thickness, and the extinction of a reagent blank, determined separately, was deducted. The copper content was then obtained by reference to a calibration graph.

A corrected extinction of 0.005 was found to correspond to 0.02 μg of Cu per ml for an optical thickness of 1 cm.

4. *Effect of Light on the Stability of the Copper Complex*

The method described above was applied to two solutions each containing approximately 25 μg of Cu. The CCl_4 solutions were finally diluted to 25 ml and extinctions measured at 436 mμ. One of the solutions was exposed to diffuse daylight and the other was stored in complete darkness and their extinctions were then measured periodically. The results are tabulated on page 139.

In the absence of light the solution was stable for one hour and faded slowly on prolonged standing. On the other hand, exposure to light caused a very rapid

TABLE I

Time of standing hr	Extinction	
	In darkness	Exposed to diffuse daylight
nil	0.228	0.239
1	0.227	0.151
2.5	0.221	0.044
3.5	0.221	0.021 (turbid)
5	0.218	0.020 (turbid)
20	0.199	—

fading and it is obviously necessary to minimise such exposure during all operations following the reaction of the copper with DDC. It is recommended that the extraction be carried out in an opaque hood erected on the bench, the bottom half of the front of the hood only being open to the laboratory to permit the necessary manipulations.

5. *Interfering Elements*

The presence of 1 mg of tin, lead or cadmium in the aqueous phase caused turbid extracts to be produced. By filtering the CCl_4 solution through paper before measurement, interference from this source was removed.

Up to 1 mg of Fe^{+2} or 3 mg of Fe^{+3} did not cause any noticeable increase in extinction readings. Increases over these amounts of iron interfered seriously however. This could no doubt be improved if desired by using less DDC reagent in the method.

Manganese, bismuth, cobalt and nickel were the only common elements found to interfere when present in quantities less than 1 mg. Increases in extinction of about 0.005 were given by the following amounts:

Manganese	20 µg
Bismuth	5
Cobalt	2.5
Nickel	1.7

Manganese forms a yellow-green complex with DDC which is only partially extracted by the solvent to give a faintly purple solution. Thus, a test using 1000 µg of Mn yielded an extinction at 436 mµ of only 0.04. On repeated extraction of the aqueous phase, further small quantities of coloured material were removed. Starting with 200 µg of Mn a similar extinction was obtained. The production of this purple colour has been attributed to air oxidation of the manganese in the basic solution, and it can be prevented if hydroxylamine hydrochloride is present[13]. Alternatively, since the colour fades very rapidly, measurements of extinction could be postponed for half an hour while the solution stood in complete darkness.

Absorption spectra of the complexes of bismuth, cobalt and nickel in CCl_4 solution are shown in Fig. 2. To allow the accurate determination of copper in the presence of moderate quantities of these three elements a set of calibration graphs was prepared. Varying quantities of each of these elements, from 0 to 100 μg, were reacted by the normal procedure and the resulting extinctions at 436 mμ plotted against concentration of the element. Nickel and bismuth gave linear graphs which enabled accurate corrections to be made for their presence. The results obtained for cobalt were very erratic and in some cases deviated by as much as 30% from the mean correction graph. Reliable corrections for cobalt could be applied only for amounts up to about 10 μg. The appropriate corrections, calculated from the slopes of these graphs, are as follows:

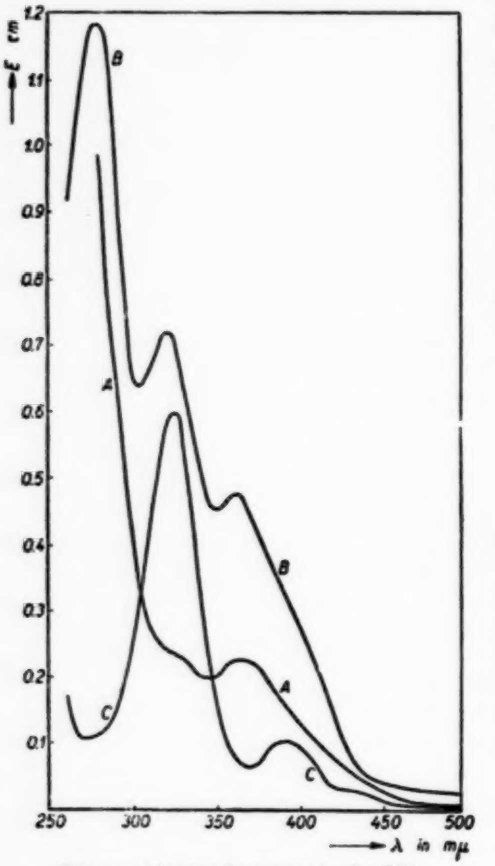


Fig. 2. Absorption spectra in CCl_4

A. Bismuth DDC : 5 μg per ml of Bi
B. Cobalt DDC : 2 μg per ml of Co
C. Nickel DDC : 1 μg per ml of Ni

1 μg of Bi corresponds to 0.044 μg of Cu
1 μg of Co corresponds to 0.081 μg of Cu
1 μg of Ni corresponds to 0.123 μg of Cu

According to BUTLER AND ALLEN[14] the interference due to nickel and cobalt can be prevented by adding dimethylglyoxime to the solution before the addition of ammonia. The nickel precipitate can then be separated by centrifugation; the cobalt remains in the aqueous phase as an orange complex not extractable by CCl_4.

DRABKIN[10] has proposed avoiding the interference caused by bismuth by treating two sample solutions, one of which contains added cyanide. Cyanide does not affect the bismuth colour, but destroys the copper colour.

For the present purpose a primary consideration was the reduction of the reagent blank. The addition of further reagents for the purpose of preventing the interference of other elements which would be expected to be present in very small amounts only was therefore avoided, and appropriate corrections to the copper figure were made from the knowledge of the contents of these other elements. The latter were known from independent determinations which were incidentally required.

SUMMARY

A spectrophotometric study has been made of the well known diethyldithiocarbamate reaction for copper. Extraction with carbon tetrachloride from an aqueous medium containing ammonium citrate and sufficient ammonia to give a 2 N solution was employed. The method described for the determination of copper in the microgram range was developed as part of a programme of work devoted to the analysis of beryllium compounds. Amounts of copper down to 0.2 μg can be determined when using a 1 cm cell.

Special reference is made to the effect of light on the stability of the solution of the copper complex and to the interference of other elements. Up to 1 mg of Fe^{+2} and 3 mg of Fe^{+3} do not interfere.

RÉSUMÉ

La réaction bien connue du diéthyldithiocarbamate pour le cuivre a été étudiée par spectrophotométrie. On procède à une extraction au tétrachlorure de carbone, la solution aqueuse doit renfermer du citrate d'ammonium et suffisamment d'ammoniaque pour avoir une normalité de 2.

La méthode décrite, permettant le dosage de μg de cuivre, fait partie d'un travail sur l'analyse des composés du béryllium.

Des quantités de cuivre allant jusqu'à 0.2 μg peuvent être déterminées en employant une cuve de 1 cm.

D'autre part, on signale, en particulier, l'effet de la lumière sur la stabilité de la solution de cuivre complexé, et les perturbations causées par d'autres éléments. Des quantités de Fe^{+2} jusqu'à 1 mg et de Fe^{+3} jusqu'à 3 mg ne gênent pas.

ZUSAMMENFASSUNG

Die wohlbekannte Diäthyldithiocarbamat-Reaktion auf Kupfer wurde spektrophotometrisch untersucht. Es wurde mit Tetrachlorkohlenstoff aus einer wässrigen Lösung extrahiert, die Ammoniumcitrat und genügend Ammoniak enthielt um die Normalität auf 2 zu bringen. Die beschriebene Methode zur Bestimmung von Kupfer in Mengen von der Grössenordnung des μg wurde als ein Teil eines Arbeitsprogrammes zur Analyse von Berylliumverbindungen entwickelt. Mit einer 1 cm-Zelle können bis zu 0.2 μg Kupfer bestimmt werden. Insbesondere wird auch auf den Einfluss des Lichtes auf die Stabilität der Kupferkomplexlösungen und die Störung der Reaktion durch andere Elemente eingegangen. Fe^{+2} stört nicht in Mengen bis zu 1 mg, Fe^{+3} bis zu 3 mg.

REFERENCES

[1] M. Delépine, *Compt. rend.*, 146 (1908) 981.
[2] M. Delépine, *Bull. soc. chim.*, 3 (IV) (1908) 652.
[3] T. Callan and J. A. R. Henderson, *Analyst*, 54 (1929) 650.
[4] L. A. Haddock and N. Evers, *ibid.*, 57 (1932) 495.
[5] F. Grendel, *Pharm. Weekblad*, 67 (1930) 913.
[6] N. Strafford, P. F. Wyatt, and F. G. Kershaw, *Analyst*, 70 (1945) 232.
[7] P. Karsten, S. C. Rademaker, and J. J. Walraven, *Anal. Chim. Acta*, 2 (1948) 705.
[8] W. D. McFarlane, *Biochem. J.*, 26 (1932) 1022.
[9] R. W. Thatcher, *J. Am. Chem. Soc.*, 55 (1933) 4524.
[10] D. L. Drabkin, *J. Assoc. Offic. Agr. Chemists*, 22 (1939) 320.
[11] E. B. Sandell, *Colorimetric Determination of Traces of Metals*, Interscience Publishers, New York (1944) 223.
[12] T. P. Hoar, *Analyst*, 62 (1937) 657.
[13] E. J. Coulson, *J. Assoc. Offic. Agr. Chemists*, 20 (1937) 178.
[14] L. I. Butler and H. O. Allen, *ibid.*, 25 (1942) 567.

Received October 4th, 1949

NOTES ON THE SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF COBALT AND NICKEL IN THE MICROGRAM RANGE

by

T. C. J. OVENSTON AND C. A. PARKER

Royal Naval Scientific Service, British Admiralty (England)

INTRODUCTION

In connection with the determination of minute traces of cobalt and nickel in beryllium compounds two well known absorptiometric methods have been studied with a view to obtaining the highest sensitivity consistent with acceptable precision and accuracy when using a Beckman photoelectric spectrophotometer.

The methods chosen for study were those based on the reactions between nitroso-R-salt and cobalt and dimethylglyoxime and nickel respectively. The parts of the investigation to be described here are thought to be of general interest and application.

PART I. COBALT

The method chosen for cobalt is based on that of STARE AND ELVEHJEM[1] as modified by MCNAUGHT[2]. In view of the high concentration of beryllium sulphate it was necessary to arrange for the adjustment of the p_H of the solution to a value sufficiently great to allow complete development of the colour while avoiding precipitation of beryllium hydroxide. To obtain more reproducible results slight modifications have also been made in the conditions under which the cobalt complex is developed and the complexes of other elements destroyed by nitric acid.

The choice of the most suitable wavelength for a calibration graph presented an interesting problem since the absorption of the blank solution is very large in the region of maximum absorption of the cobalt complex.

1. *Procedure used for the Determination of Cobalt in Beryllium Compounds*

The beryllium compound, equivalent to 0.25 g of BeO, was converted to sulphate and brought into solution in a total volume of about 5 ml, containing an excess of sulphuric acid equivalent to 1.3 ml of 10 N H_2SO_4. To this solution, contained in a 50 ml conical flask, was added 2 ml of 3 M sodium acetate solution. 2 ml of 10 N NaOH was then added dropwise while the solution was kept gently boiling. (During this addition some beryllium hydroxide was liable to precipitate, but by simmering and shaking it was readily redissolved). Simmering was continued until the volume had been reduced to about 5 ml. The source of heat was then removed and, without cooling, 1 ml of 0.05% w/v nitroso-R-salt solution was added and the flask immediately immersed in a bath of boiling water for one minute. The flask was then temporarily removed from the bath while 2.0 ml of HNO_3 (s.g. 1.42) was added dropwise with constant swirling; the flask was then returned to the bath for a further one minute. The liquid was then cooled, diluted to exactly 10 ml in a calibrated flask and the extinction of the resulting solution measured at 500 mμ in a cell of nominal thickness of 1 cm.

The extinction was corrected for actual cell thickness and the extinction of a reagent blank was deducted, the cobalt content in parts per million being then obtained by reference to a calibration graph.

A corrected extinction of 0.005 was found to correspond to 0.02 μg Co per ml for an optical thickness of 1 cm.

More than 50 μg of ferrous iron interferes, but ferric iron does not interfere in moderate amounts. At least 250 μg of copper can be tolerated.

2. *Choice of Concentration of Nitroso-R-salt*

The absorption due to the nitroso-R-salt blank, even after decomposition by HNO_3, is appreciable at all useful wavelengths. Experiments were therefore carried out to determine the minimum quantity of nitroso-R-salt necessary to obtain reasonably complete colour development with a given quantity of cobalt.

A number of 5 ml quantities of 2 M beryllium sulphate solution (containing the appropriate excess of sulphuric acid), to each of which had been added 7.4 μg of Co, were treated by the procedure just described except that varying quantities of 0.05% nitroso-R-salt were added. A blank determination corresponding to each concentration of reagent was also carried out. The results are shown in Fig. 1 where "difference extinction" is plotted against volume of reagent.

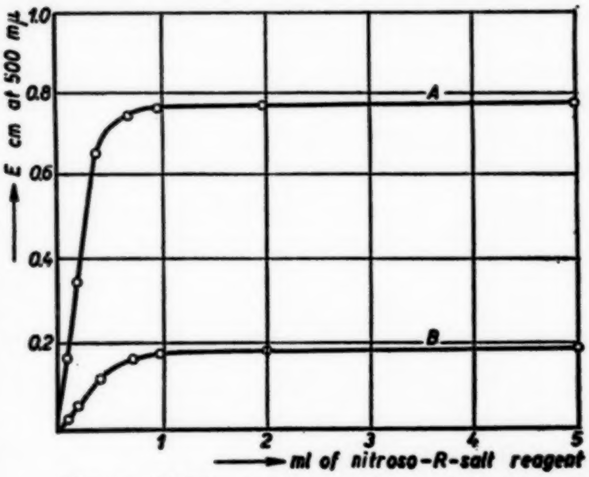


Fig. 1. Effect of change of concentration of nitroso-R-salt
A. 3 μg/ml Co 0.2% reagent
B. 0.74 μg/ml Co 0.05% reagent

References p. 151/152.

A similar set of results was obtained using 30 μg of Co and 0.2% reagent. These results are also shown in Fig. 1.

It can be seen that both curves are of the same form and show a rapid decrease in absorption below a point corresponding to about 0.8 ml of reagent in each case. Even large increases in the volume of reagent above this value produce only relatively slight increases in extinction. It appears therefore that the minimum concentration of nitroso-R-salt required is about 8 moles per gram-atom of cobalt. The procedure described above was designed to accommodate up to 8 μg of Co. By using 0.2% nitroso-R-salt this range would be extended to 32 μg of Co, but the blank absorption would also be increased, resulting in a fall in accuracy at the lower end of the range.

3. *Choice of most suitable Wavelength for Operation*

For maximum accuracy and sensitivity the following two conditions should be satisfied at the optimum wavelength of measurement. Firstly, the ratio of blank absorption to complex absorption should be a minimum. Secondly, the extinction per μg of Co should be a maximum.

Unfortunately, with nitroso-R-salt and its cobalt complex these two conditions are mutually incompatible; therefore, to reach a compromise, the following absorption curves were plotted (Fig. 2).

Curve A. The absorption spectrum of the pure cobalt-nitroso-R-salt complex, the solution being obtained by treating 1 ml of 0.03% nitroso-R-salt with 1 mg (*i.e.*, a large excess) of cobalt by the normal procedure except that 5 ml of 0.4 N H_2SO_4 was substituted for the acid beryllium sulphate solution and the addition of NaOH was omitted.

Curve B. The absorption spectrum of the normal blank solution corresponding to the addition of 1 ml of 0.2% nitroso-R-salt solution.

Curve C. The absorption spectrum of a blank solution corresponding exactly to that described for Curve A but with the omission of the nitroso-R-salt.

It can be seen that Curve C shows only a very small absorption above 400 mμ (due to $CoSO_4$) and its effect may be regarded as negligible. Both Curves A and C show a rapid rise in absorption below 350 mμ due to the presence of nitrate.

The combined cobalt corresponding to Curve A is about one half of the maximum cobalt concentration in the range appropriate to the use of 1 ml of 0.2% reagent. Extinction values shown by Curve B were therefore halved before comparing quantitatively with those of Curve A. The ratio of complex absorption to blank absorption reaches a minimum at about 560 mμ (E_{blank} = 1.5% of $E_{complex}$), but at this wavelength the sensitivity is only about 20% of the maximum obtainable. The maximum extinction for the complex occurs at 415 mμ (WILLARD AND KAUFMAN[3] have recorded 420 mμ), at which point, however, the blank extinction amounts to about 50% of that due to the complex.

The wavelength of measurement may be reduced to as low as 500 mμ without seriously increasing the blank contribution (at 500 mμ, $E_{blank} = 5\%$ of $E_{complex}$), and at this point the sensitivity amounts to over 40% of the value at 415 mμ. Below 500 mμ the blank extinction rises very rapidly. The most satisfactory compromise thus appears to be to measure at 500 mμ, and this wavelength was adopted in the procedure. It has the additional advantage in that it corresponds to the point of inflection in the absorption curve, thus rendering the wavelength and slit adjustments of the spectrophotometer less critical. (This is very near the value of 510 mμ recommended by SANDELL[4]).

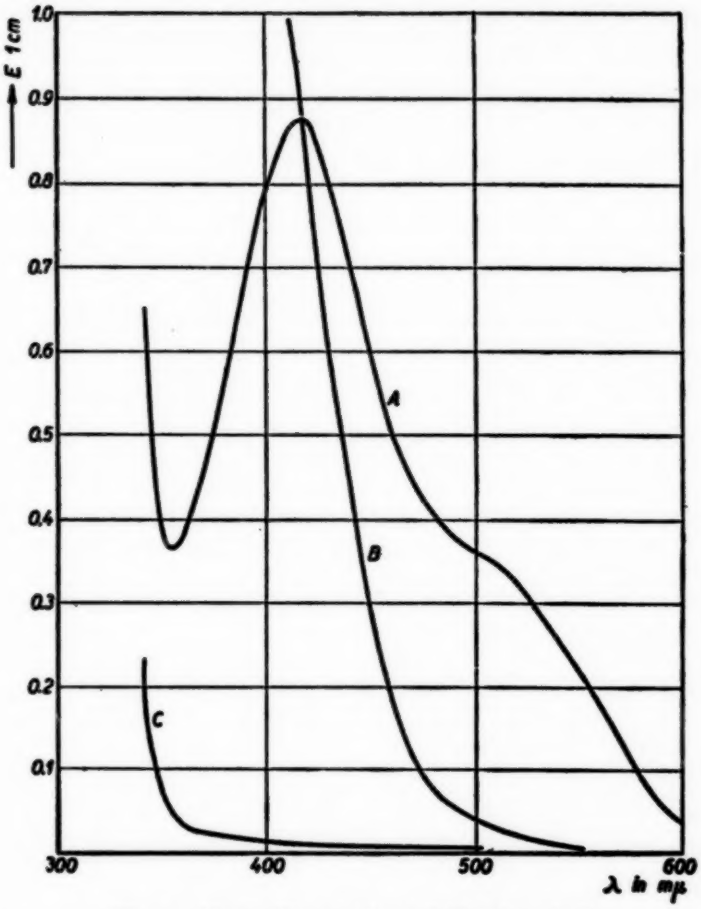


Fig. 2. Absorption spectra relating to cobalt
A. 100 μg/ml Co — 30 μg/ml nitroso-R-salt B. Normal "blank" ≡ 200 μg/ml nitroso-R-salt
C. 100 μg/ml Co without nitroso-R-salt

From the above observations it follows that there is an optimum concentration of nitroso-R-salt for any given concentration of cobalt. Clearly, by the use of cells of greater optical thickness it would be possible to detect much lower concentrations of cobalt, but in order to reduce the blank absorption to a minimum it

References p. 151/152.

would be necessary to specify fresh reagent concentrations to cover the appropriate, shorter range calibration graphs.

4. *Method of Heating to promote Reaction.*

McNaught[3] recommends that the formation of the cobalt complex be completed by boiling the solution at p_H 5.5 for 45 seconds, and that the excess of reagent and any other metallic complexes (*e.g.*, iron) be destroyed by treatment with HNO_3, followed by a further 45 seconds of boiling.

It was thought that the difficulty involved in the exact control of this time of boiling might account for the occasionally erratic figures which were obtained by this method. Immersion in a vigorously boiling water bath for one minute was therefore substituted, and by this means reproducible results were obtained. The times of initial and final heating are then not unduly critical.

5. *Effect of Variation in Amount of Sodium Hydroxide*

To determine the optimum p_H for the production of the cobalt complex a comparison was made of the rates of reaction of cobalt with an excess of nitroso-R-salt in sodium acetate buffers of different p_H. The results are presented graphically in Fig. 3, from which it is clear that p_H has a profound effect on the reaction velocity. Above p_H 4.4 the reaction is rapid even at room temperature. As the p_H is lowered the reaction velocity falls until at about p_H 1.1 the formation of the complex is completely inhibited.

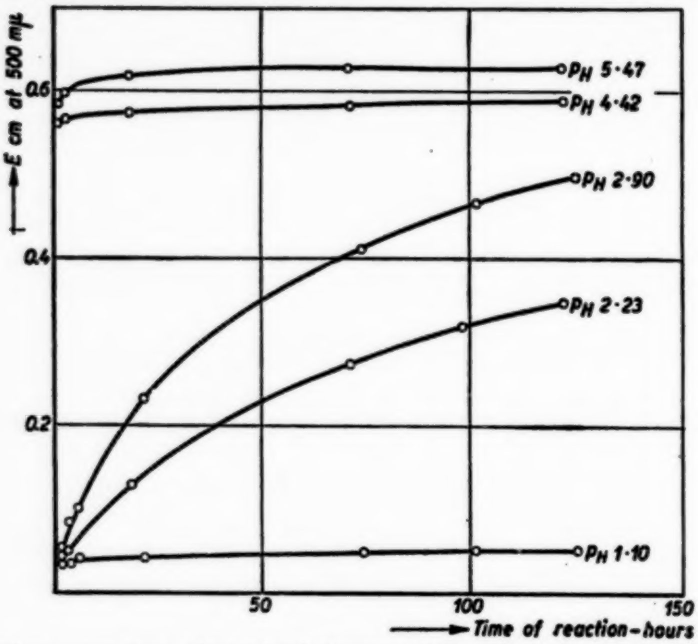


Fig. 3. Effect of p_H upon rate of reaction between cobalt and nitroso-R-salt (temp. 15–20° C)

References p. 151/152.

In the procedure described the 5 ml solution first obtained corresponds to 2 M beryllium sulphate containing the equivalent of 1.3 ml of 10 N H_2SO_4 in excess. Theory requires the addition of 2.3 ml of 10 N NaOH for complete conversion of the $BeSO_4$ to the basic salt, $Be(OH)_2.BeSO_4$, the p_H of the resulting solution being 4.5 or more, and therefore suitable for the formation of the cobalt-nitroso-R-salt complex. Such conditions were borne in mind when developing the procedure, but it was decided to add, in addition, 2 ml of 3 N sodium acetate to buffer the solution more effectively. Some cobalt determinations carried out under these conditions, but with varying quantities of NaOH, showed complete recoveries at p_H values above 4.5, 97% recovery at p_H 4.2 and less than 40% recovery at p_H 3.4. Addition of 2 ml 10 N NaOH provides a p_H of 5.1.

6. *Reagent Blank*

The determination of the true reagent blank was complicated by the fact that the omission of the beryllium oxide from the test causes a considerable change in p_H, with consequent failure of the formation of the cobalt complex. The correct p_H may be obtained by suitably adjusting the quantity of H_2SO_4 taken, but if this reagent contains a trace of cobalt, then the true reagent blank will not be obtained. The difficulty was overcome in the present case by volatilisation of the requisite excess of H_2SO_4 from the blank test before final adjustment of the p_H.

In practice it has been found that the reagents used are almost completely free from cobalt, and the absorption of the blank is almost entirely due to that of the decomposed nitroso-R-salt.

PART 2. NICKEL

The method chosen for nickel is based on the well-known reaction between nickel and dimethylglyoxime in an alkaline oxidizing medium, discovered by FEIGL[5] and applied quantitatively by ROLLET[6]. In his original method ROLLET employed bromine solutions. Since then solutions of iodine or of bromine have become fashionable. Preliminary to the present study a comparative trial with iodine and bromine solutions was carried out and it was concluded that bromine will give more stable solutions and more reproducible results so long as the quantity used is strictly controlled. One possible explanation is the fact that iodoform has frequently been observed to form when iodine is used, originating from impurities in the ammonia solution. Bromine has the further advantage that comparatively strong solutions in water alone may be prepared.

As applied to the determination of nickel in beryllium compounds, the method has been further modified by the addition of 2 ml of 50% w/v ammonium citrate solution per 0.25 g of BeO present to ensure complete solution of the beryllium in the final ammoniacal medium.

1. *Procedure used for the Determination of Nickel in Beryllium Compounds*

The beryllium compound, equivalent to 0.25 g of BeO, was converted to sulphate and brought into solution in a total volume of exactly 6 ml, containing an excess of sulphuric acid equivalent to 1.3 ml of 10 N H_2SO_4. To this solution, contained in a 15 ml glass-stoppered tube, was added exactly 2 ml of 50% w/v triammonium citrate solution. After mixing and cooling to room temperature exactly 1 ml of 0.5% v/v bromine water was added. The solution was mixed and allowed to stand for 10 minutes and then exactly 3 ml of 12 N NH_4OH were added dropwise with frequent cooling, at which stage the colour of the bromine should be completely discharged, leaving a clear colourless solution. The solution was again cooled to room temperature and exactly 1 ml of 0.1% w/v dimethylglyoxime solution in N NH_4OH was added, making a total volume of 13 ml. This solution was shaken and stood in the dark for 25 ± 10 minutes, and the extinction of the resulting liquid was measured at 442.5 mμ in a cell of nominal thickness of 1 cm.

The extinction was corrected for actual cell thickness and the extinction of a reagent blank was deducted, the nickel content in parts per million being then obtained by reference to a calibration graph.

The solution was not in this case made up to a larger volume in a calibrated flask (as normal practice would dictate) because the final volume was required to be as small as possible so as to obtain maximum sensitivity. The multiplicity of volumetric error entailed was not substantial, however, and satisfactory reproducibility was readily obtained.

A corrected extinction of 0.005 was found to correspond to 0.02 μg Ni per ml for optical thickness of 1 cm.

Manganese was found to interfere in quantities exceeding 25 μg. Metal ions such as iron, chromium, cobalt and copper absorb appreciably at 442.5 mμ; small amounts can be tolerated, and if present in the sample in moderate amounts their interference may be eliminated (in the Ni concentration range considered) by the measurement of the extinctions of further "blanks" containing (a) the sample and all reagents except the nitroso-R-salt and (b) the same but omitting the sample, and making an appropriate correction to the extinction already obtained.

2. *Effect of Bromine Concentration in N NH_4OH*

Preliminary experiments were made using the above procedure except that the ammonia concentrations were adjusted to give a final normality of 1. Under these conditions the effect of bromine concentration on the stability and absorbancy of the nickel complex was investigated.

The effect of lower bromine concentrations (added in 1 ml of aqueous solution) are shown in Fig. 4 (Curves B, D and E) in the form of extinction-time curves. Higher bromine concentrations up to 0.036 ml of Br_2 per test were tried, but the results obtained with concentrations equivalent to more than 0.01 ml of Br_2 were rather erratic, partly due to the formation of bubbles in the solution. Even with

0.009 ml of Br_2 the effect of bubble formation can be seen in Curve E, where arrows indicate times at which the solution was agitated to remove bubbles.

Using 0.006 ml of Br_2 (Curve B) the extinction reached a maximum at 15 minutes and remained constant for a further 15 minutes. With concentrations below 0.003 ml of Br_2 complete colour development may not be obtained. By adopting a concentration of 0.005 ml of Br_2 per test for further work the risk of bubble formation was removed.

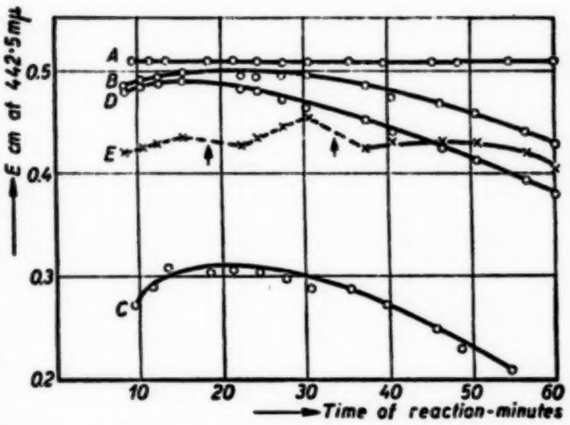


Fig. 4. Effect of concentration of Br_2 and NH_4OH upon the stability of the nickel complex

A. 0.005 ml Br_2 – 0.33 N NH_4OH
B. 0.006 ml Br_2 – 1.0 N NH_4OH
C. 0.005 ml Br_2 – 2.5 N NH_4OH
D. 0.003 ml Br_2 – 1.0 N NH_4OH
E. 0.009 ml Br_2 – 1.0 N NH_4OH

3. *Effect of Ammonia Concentration*

Following the same procedure, but keeping the bromine concentration fixed at 0.005 ml per test, the effect of ammonia concentration was next investigated. The normalities of the final solutions were adjusted to 0.33, 1.0 and 2.5 respectively. The results obtained at 0.33 N and 2.5 N are shown in Fig. 4 as Curves A and C. The N solution gave a curve identical with Curve B.

It is clear that high concentrations of ammonia result in instability of the complex, while in 0.33 N NH_4OH the colour is quite stable for at least an hour. For this reason the latter concentration was adopted in the procedure already described.

4. *Effect of Bromine Concentration in 0.33 N NH_4OH*

Further extinction-time curves were obtained in 0.33 N NH_4OH, varying the bromine concentration from 0.003 to 0.007 ml of Br_2 per test. All these curves proved to be similar to Curve A, Fig. 4, indicating the formation of a stable compound in each case. Over this range, the actual bromine concentration is not critical.

5. *Absorption Spectrum of the Nickel Complex*

The absorption spectrum of the solution obtained by the prescribed procedure and containing 2.89 μg per ml of Ni (and the normal amount of beryllium) is shown in Fig. 5 (Curve A). This spectrum shows two maxima, at 442.5 mμ and 535 mμ, and a minimum at 500 mμ. (The same spectrum was obtained in the absence of beryllium). Curve B shows the spectrum of the same solution after standing 5 hours. This spectrum is similar to that published by MITCHELL AND

References p. 151/152.

MELLON[7], but the stability of the complex as demonstrated by Curve B appears to be greater than that obtained even with the "ethanolic system" of these workers. Rather different spectra have been obtained by other workers under slightly different conditions[8, 9].

The effect of higher ammonia concentrations on the stability of the complex is shown further by Curve C (Fig. 5), which represents the spectrum obtained under the same conditions as Curve B (after 5 hours standing) except that the final solution was in N NH_4OH. The secondary peak at 535 mμ can be seen to be flattening out in a similar manner to that for the "ethanolic system" of MITCHELL AND MELLON[7]. The spectrum obtained for the N NH_4OH solution immediately after the development of the colour is not reproduced here since it is practically identical with Curve A.

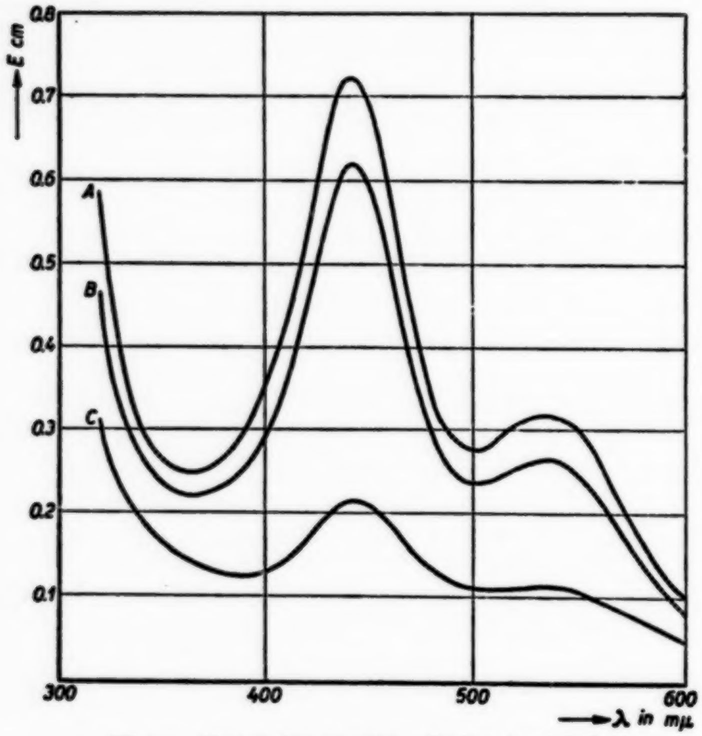


Fig. 5. Absorption spectra relating to nickel
A. 2.89 μg Ni/ml – 0.33 N NH_4OH, measured after 20 mins
B. The same measured after 5 hours
C. 2.89 μg Ni/ml – 1.0 N NH_4OH, measured after 5 hrs

It appears from previously published work that presence of larger amounts of other ions than those provided for here may make it desirable to measure extinctions at a higher wavelength. Thus MITCHELL AND MELLON[7], who made a fundamental spectrophotometric study of the reaction, measured at the primary maximum chosen for the present work. MURRAY AND ASHLEY[8], and MAKEPEACE AND CRAFT[9], who were determining Ni in steels, preferred to measure at 530 mμ, in the vicinity of the secondary maximum. TER HAAR AND WESTERVELD[10], who have recently replaced bromine by persulphate and ammonia by sodium hydroxide, find it desirable to measure at as high a wavelength as 560 mμ. Much sensitivity is lost, however, by measuring at these higher wavelengths.

SUMMARY

The reactions of cobalt with nitroso-R-salt and of oxidized nickel with dimethylglyoxime, under conditions suitable for the determination of these two metals in beryllium compounds in the microgram range, have been studied spectrophotometrically. In each case the choice of operational wavelength is discussed.

Special reference is made to the concentration of nitroso-R-salt, the method of heating and the p_H most suited to the formation of the cobalt complex, and the effect of ammonia and bromine concentrations on the formation and stability of the nickel complex are discussed.

The analytical procedures evolved yield solutions which obey BEER's law in the range studied (up to 4 μg/ml) and the sensitivities for both cobalt and nickel are such that amounts down to 0.02 μg/ml can be determined.

RÉSUMÉ

Les réactions du cobalt avec le nitroso sel-R et du nickel peroxydé avec la diméthylglyoxime, dans des conditions convenant au dosage de traces de ces éléments dans les composés du béryllium, ont été étudiées au spectrophotomètre. Dans les deux cas, il faut choisir la longueur d'onde qui convient.

On indique, en particulier, la concentration du nitroso sel-R, le mode de chauffage, le p_H le meilleur pour la formation du complexe du cobalt et l'effet des concentrations d'ammoniaque et de brome sur la formation et la stabilité du complexe de nickel.

Ce procédé donne des solutions claires, obéissant à la loi de Beer pour les concentrations étudiées (jusqu'à 4 μg/ml) et les sensibilités soit du cobalt, soit du nickel sont telles que l'on peut déterminer des teneurs allant jusqu'à 0.02 μg/ml.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Reaktionen von Kobalt mit Nitroso-R-salz und von oxydiertem Nickel mit Dimethylglyoxim wurden spektrophotometrisch untersucht und zwar unter Bedingungen, die zur Bestimmung dieser Metalle in Berylliumverbindungen in Mengen von der Grössenordnung des μg geeignet sind. Die Wahl der benutzten Wellenlänge wird in jedem Falle erörtert. Insbesondere wird auf die Konzentration des Nitroso-R-Salzes, auf die Heizmethode und auf das zur Bildung des Kupferkomplexes geeignete p_H eingegangen und die Wirkung der Ammoniak- und Bromkonzentrationen auf Bildung und Beständigkeit des Nickelkomplexes wird erörtert. Die entwickelten analytischen Verfahren ergeben Lösungen, welche in dem untersuchten Konzentrationsbereich (bis zu 4 μg/ml) dem BEER'schen Gesetze folgen und die Empfindlichkeit auf Kobalt und Nickel erlaubt die Bestimmung von Mengen bis zu 0.02 μg/ml.

REFERENCES

[1] F. J. STARE AND C. A. ELVEHJEM, *J. Biol. Chem.*, 99 (1932–33) 473.
[2] K. J. MCNAUGHT, *Analyst*, 64 (1939) 23; 67 (1942) 97.
[3] H. H. WILLARD AND S. KAUFMAN, *Anal. Chem.*, 19 (1947) 505.

[4] E. B. SANDELL, *Colorimetric Determination of Traces of Metals*, Interscience Publishers, New York (1944) 202.
[5] F. FEIGL, *Ber.*, 57 (1924) 758.
[6] A. P. ROLLET, *Compt. rend.*, 183 (1926) 212.
[7] A. M. MITCHELL AND M. G. MELLON, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 17 (1945) 380.
[8] W. M. MURRAY AND S. E. Q. ASHLEY, *ibid.*, 10 (1938) 1.
[9] G. R. MAKEPEACE AND C. H. CRAFT, *ibid.*, 16 (1944) 375.
[10] K. TER HAAR AND W. WESTERVELD, *Rec. trav. chim.*, 67 (1948) 71.

Received October 4th, 1949

MÅSQUAGE DES COMPLEXES DU MOLYBDÈNE PAR L'ION FLUORHYDRIQUE

ÉTUDE SPECTROPHOTOMÉTRIQUE

par

CLARA BERGAMINI
Institut de Chimie Analytique de l'Université de Florence (Italie)

La première observation de l'effet de masquage de l'ion fluorhydrique sur la formation des complexes du molybdène remonte à VAN EYK[1]; il fait remarquer l'erreur commise lors du dosage du phosphore sous forme de phosphomolybdate, en présence de l'ion fluorhydrique.

DENIGÈS[2] observe que l'ion fluorhydrique diminue ou empêche la formation des complexes bleus, phospho- et arséniomolybdiques. En effet, lorsqu'on ajoute des quantités croissantes de F^- à une série de solutions bleues, obtenues par réduction des complexes phospho-, arsénio- et silicomolybdiques jaunes, on observe que la coloration s'affaiblit jusqu'à disparition totale.

On doit attribuer ce phénomène à l'action de masquage de F^-, la stabilité des complexes qui se forment entre F^- et les radicaux molybdiques étant plus forte que celle des hétéropolyacides considérés. On sait, d'ailleurs, que ces hétéropolyacides sont plus ou moins stables, suivant leur potentiel d'oxydation, stabilité qui diminue de l'acide phosphomolybdique à l'acide silicomolybdique. Par conséquent, bien que le phénomène de l'inhibition soit commun aux trois complexes considérés, on peut prévoir un comportement différent en relation avec la concentration nécessaire pour obtenir le même résultat dans des solutions équivalentes de chaque complexe.

Les résultats obtenus lors de l'étude spectrophotométrique de ce phénomène, confirment l'hypothèse exposée ci-dessus et permettent une application analytique.

Les produits de réduction des trois complexes du molybdène ont été obtenus en suivant la méthode proposée par BELL ET DOISY[3]. On a employé une solution d'acide molybdique dans l'acide sulfurique N et comme réducteur l'hydroquinone en solution légèrement sulfurique, en présence d'une solution sulfite-carbonate.

Les solutions de phosphate, d'arséniate et de silicate ont été préparées en dissolvant KH_2PO_4, $Na_2HAsO_4.12H_2O$ et SiO_2 (désagrégée par $NaHCO_3$) pour

Bibliographie p. 158.

obtenir 1 ml de solution contenant 0.05 mg de P, 0.12 mg de As (correspondant à 0.05 mg de P), et 0.045 mg de Si (correspondant également à 0.05 mg de P).

On a étudié les conditions les plus favorables pour que 5 ml des solutions standard équivalentes (contenant respectivement 0.250 mg de P, 0.600 mg de As et 0.225 mg de Si) donnent la plus grande intensité de coloration avec un minimum de réactif, afin d'éviter un excès inutile d'acide molybdique.

L'ordre des réactifs et le mode opératoire suivi sont ceux donnés par la méthode classique. Dans le cas de l'arsenic, on doit tenir compte du fait que la formation du complexe jaune n'a pas lieu à la température ordinaire.

Le produit de réduction, après le repos nécessaire à l'abri de la lumière, est porté à un volume de 25 ml. Cette solution doit être fraîchement utilisée.

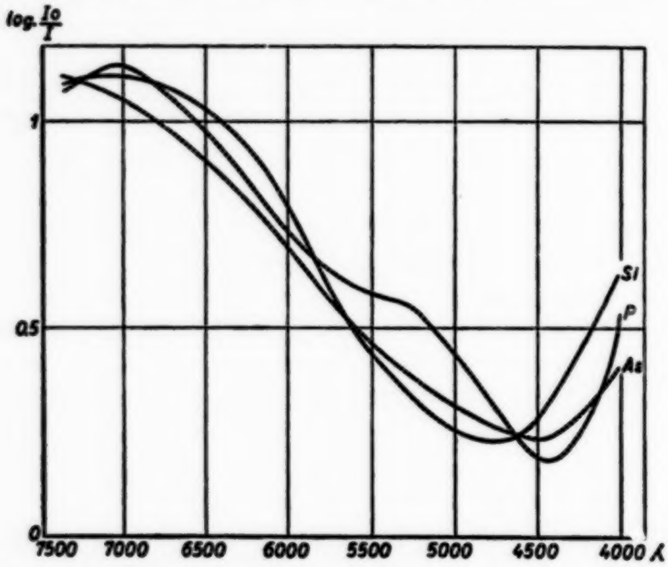


Fig. 1. Courbes d'absorption des trois complexes du molybdène

Dans ces conditions, les trois complexes de réduction mesurés au colorimètre photoélectrique donnent un pourcentage de lumière transmise de 28%. L'œil au contraire remarque une légère différence dans les nuances de la coloration des trois solutions, différence qui est confirmée par les trois courbes spectrophotométriques.

On a fait ces expériences dans des cuves de 1 cm d'épaisseur, avec le spectrophotomètre de Hilger–Nuttig, dans la région du visible. Elles sont reproduites dans le diagramme de la Fig. 1, dans lequel on a porté en abscisses la longueur d'onde et en ordonnées le $\log \frac{I_o}{I}$.

Dans la courbe du complexe phosphomolybdique (Fig. 1) on remarque que l'absorption diminue, des grandes vers les petites longueurs d'onde, et l'on remarque qu'elle présente un minimum vers $\lambda = 4400$ après quoi la courbe remonte. Vers $\lambda = 5500$ on remarque un point d'inflexion, ce qui prouve que, dans la région du vert, l'absorption est supérieure à celle des complexes correspondants de l'arsenic et du silicium.

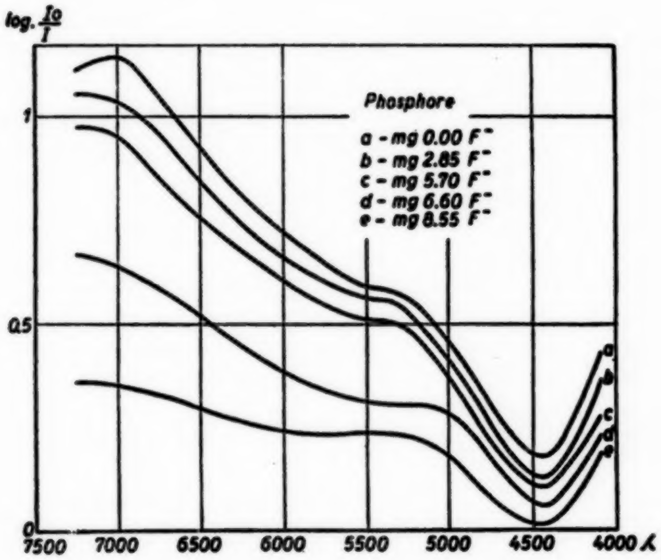


Fig. 2. Courbes de masquage du complexe phosphomolybdique avec l'augmentation de la concentration de F⁻

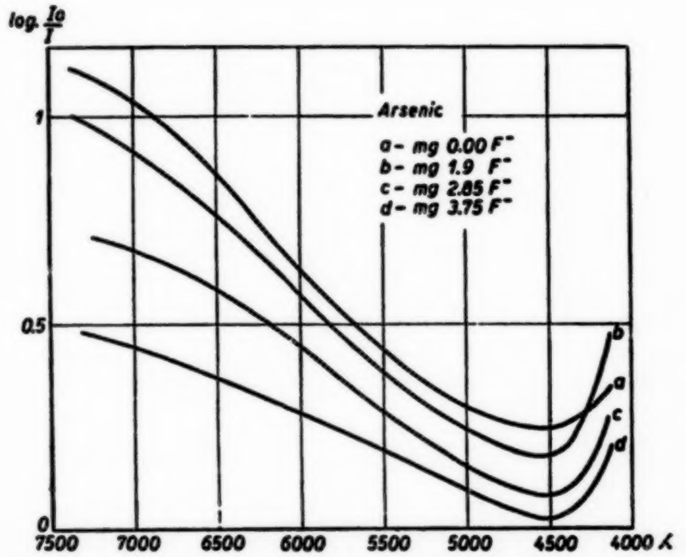


Fig. 3. Courbes de masquage du complexe arséniomolybdique avec l'augmentation de la concentration de F⁻

Bibliographie p. 158.

Dans la courbe du complexe arséniomolybdique, on remarque que l'absorption diminue régulièrement, à partir des grandes longueurs d'onde vers les petites, avec un minimum vers $\lambda = 4400$, puis la courbe remonte.

Dans la courbe du complexe silicomolybdique on remarque un maximum vers $\lambda = 7000$, après quoi la courbe décroît doucement environ jusqu'à $\lambda = 6250$ et ensuite elle décroît rapidement en présentant un minimum très large entre $\lambda = 5000$ et $\lambda = 4500$, avant de remonter.

En ajoutant des quantités toujours plus grandes d'ion fluorhydrique (provenant d'une solution N de NaF) aux solutions fondamentales des trois complexes du molybdène, on produit, dans chacune d'elles, une diminution progressive de l'absorption. On peut le voir en observant les graphiques des figures 2, 3, 4 où l'on a reproduit les résultats obtenus par le masquage par des quantités croissantes de F^-.

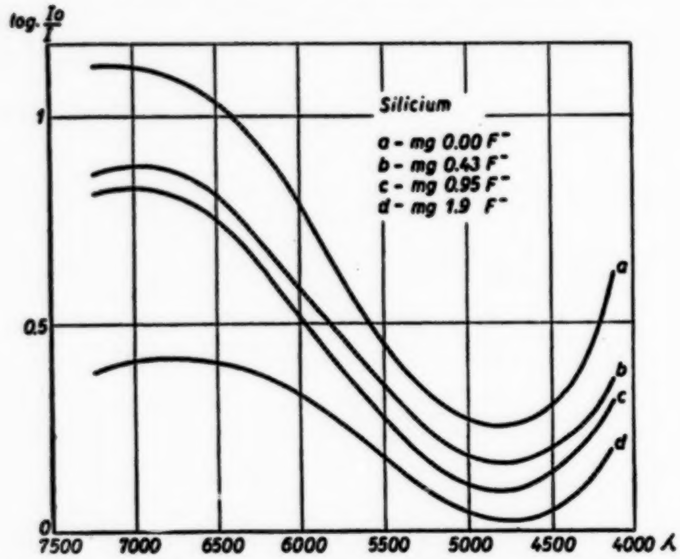


Fig. 4. Courbes de masquage du complexe silicomolybdique avec l'augmentation de la concentration de F^-

L'action de F^- est cependant différente pour les trois complexes. Si l'on considère $\lambda = 7000$, par exemple, on parvient au même résultat avec 8.55 mg de F^- dans le cas du phosphore, 3.75 mg dans le cas de l'arsenic, et 1.9 mg dans le cas du silicium.

Ainsi que le montrent les faits expérimentaux rapportés, l'ion fluorhydrique exerce la même action d'inhibition sur les trois complexes examinés, avec la seule différence que la concentration de l'ion fluorhydrique varie pour chacun d'eux.

Puisque le mécanisme d'inhibition est identique, la différence doit être due au degré de stabilité différent des complexes et à la tendance de l'ion fluorhydrique de se combiner non seulement avec les radicaux molybdiques[4] mais aussi avec l'élément coordinateur.

Par conséquent, dans les complexes phospho- et arséniomolybdiques, le fluor réagit, pratiquement, seulement avec les radicaux molybdiques en équilibre avec le noyau coordonné de l'hétéropolyacide; en ce qui concerne le complexe silicomolybdique, l'ion fluorhydrique se lie aussi avec l'élément coordinateur pour donner les anions fluosiliciques bien connus.

Ceci explique l'action perturbatrice de l'ion fluorhydrique dans le complexe silicomolybdique, où la concentration limite nécessaire est bien inférieure par rapport aux deux autres.

D'après l'analyse spectrophotométrique effectuée, cette décoloration suit la loi de BEER-LAMBERT pour une marge de concentrations suffisamment grande, ce qui permet d'utiliser ce masquage pour une analyse colorimétrique. Des trois acides complexes envisagés, c'est l'acide silicomolybdique qu'il est recommandé d'employer, en raison de sa plus grande stabilité.

Je remercie le Professeur G. PICCARDI, Directeur de l'Institut de Chimie Physique de l'Université de Florence, qui a bien voulu mettre à ma disposition, pour cette recherche, le spectrophotomètre Hilger-Nuttig H. 410.

RÉSUMÉ

Grâce à une étude spectrophotométrique des trois complexes bleus de réduction des anions phospho-arsénio-silicomolybdiques, on a constaté que leurs courbes d'absorption étaient différentes, surtout dans la région du vert.

L'action d'inhibition de l'ion fluorhydrique ne s'exerce pas également pour les trois complexes; la concentration limite de F^- est réduite au minimum pour l'acide complexe silicomolybdique. Puisque cette décoloration suit la loi de BEER-LAMBERT, il est donc possible d'utiliser cette analyse colorimétrique pour le dosage de F^-, en se servant de préférence du complexe silicomolybdique qui présente une sensibilité plus forte.

SUMMARY

A spectrophotometric study of the blue complexes of molybdenum with phosphorus, arsenic and silicon shows a difference of the respective adsorption curves especially in the green region.

The masking of the fluor ion is not the same for all the complexes; a minimum concentration of the fluor ion is required for the silico-complex. As the method shows conformity to BEER-LAMBERT's law, it will be possible to apply it for the colorimetric determination of fluor ions, particularly if the highly sensible silico-molybdic complex is used.

ZUSAMMENFASSUNG

Eine spectrophotometrische Untersuchung der drei blauen Komplexverbindungen die durch Reduktion von Phospho-, Arseno- und Silicomolybdat entstehen ergab, besonders im Grünen, abweichende Absorptionskurven. Fluorionen hemmen die Bildung der drei blauen Komplexe, wobei sich die komplexe Silicomolybdänsäure am empfindlichsten erweist. Diese Entfärbung folgt dem BEER-LAMBERT'schen Gesetz und kann daher zur kolorimetrischen Bestimmung von Fluorionen dienen. Verwendung von Silicomolybdänsäure wird besonders empfohlen.

Bibliographie p. 158.

BIBLIOGRAPHIE

[1] VAN EYK, *Pharm. Weekblad*, 55 (1908) 1037.
[2] DENIGÈS, *Comt. rend.*, 171 (1920) 802.
[3] BELL ET DOISY, *J. Biol. Chem.*, 44 (1920) 55.
[4] F. FEIGL, *Anal. Chim. Acta*, 2 (1948) 397.

Reçu le 16 août 1949

SUR LA THERMOGRAVIMÉTRIE DES PRÉCIPITÉS ANALYTIQUES

XXXI. DOSAGE DU PLOMB*

par

CLÉMENT DUVAL

Laboratoire de Chimie B, Sorbonne, Paris (France)

Les procédés de dosage gravimétrique du plomb sont nombreux tant avec des réactifs minéraux qu'avec des réactifs organiques. En étudiant leur traitement et leur courbe de thermolyse, il a été loisible d'en faire une étude critique; bien peu de méthodes sont satisfaisantes; le poids atomique élevé du plomb a permis d'accepter des méthodes qu'il serait bon de laisser dans l'ombre.

La plupart de ces méthodes donnent, pour le plomb, un facteur analytique compris entre 50 et 100%; les plus avantageuses du point de vue calcul sont celles à la dibromoxine et à l'acide picrolonique. Le tungstate de plomb, quoique bien insoluble, ne se prête pas aux opérations gravimétriques. La méthode au cyanure (HERZ ET NEUKIRCH[1]) n'est pas quantitative et a dû être laissée de côté. La précipitation par l'hématéine (MOFFATT ET SPIRO[2]) peut servir de séparation, mais non de dosage gravimétrique; le procédé à l'état d'hydroxybromure d'après SHVEDOV, GOLDSHTEYN ET SELETKOVA[3] n'entre pas en ligne de compte, puisqu'il se termine par la pesée du chromate.

Le dosage de celui-ci est envisagé dans l'article Chrome[4]; on trouvera aussi les courbes relatives à l'arséniate, au vanadate, au séléniate, au molybdate, à l'iodure, au chlorite et au fluochlorure dans les articles respectifs arsenic, vanadium, sélénium, molybdène, iode, chlore, fluor.

Ceci dit, notre étude s'est bornée aux méthodes gravimétriques suivantes. Certaines courbes, en raison de leur simplicité, ne sont pas reproduites.

A Pesée en oxyde; a) à partir du métal précipité, b) du peroxyde PbO_2, c) du peroxyde $Pb_5O_7.3H_2O$, d) du minium, e) de l'hydroxyde
B „ „ peroxyde
C „ „ chlorure
D „ „ iodate

---

* Pour XXX, voir C. DUVAL, *Anal. Chim. Acta,* 4 (1950) 55.

Bibliographie p. 171/172.

E Pesée en periodate
F „ „ sulfure
G „ „ sulfite
H „ „ sulfate
I „ „ sulfate de potassium et de plomb
J „ „ pyrophosphate
K „ „ carbonate
L „ „ thiocyanate basique
M „ „ phosphomolybdate
N „ „ oxalate
O „ „ phtalate
P „ „ gallate
Q „ „ salicylate
R „ „ anthranilate
S „ „ complexe avec la diméthylglyoxime
T „ „ complexe avec la salicylaldoxime
U „ „ oxinate
V „ „ dibromoxinate
W „ „ picrolonate
X „ „ complexe avec le thionalide
Y „ „ complexe avec le mercaptobenzothiazole
Z „ „ complexe avec le mercaptobenzimidazole
AA „ „ complexe avec la sulfo-5 nitro-7 oxine.

Certains des résultats étudiés ci-dessous sont comparés avec ceux qu'avait donnés Murayama[6], dès 1930, en opérant avec la thermobalance de Honda.

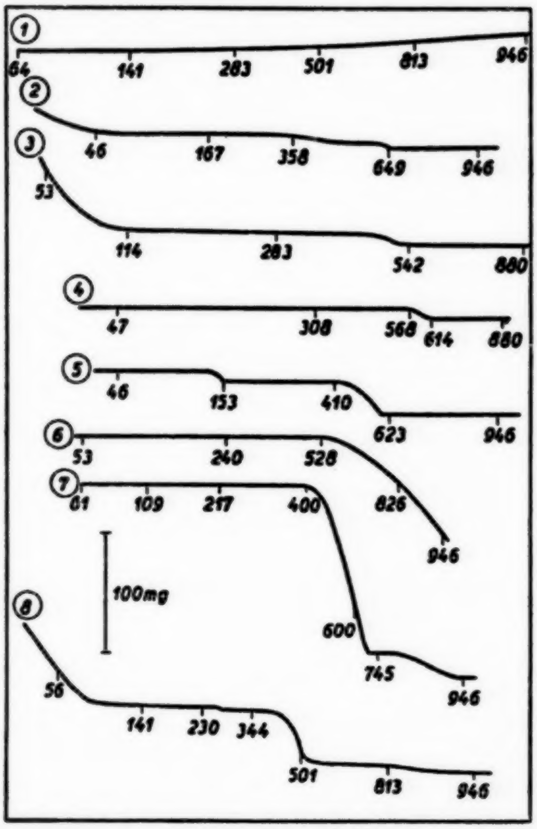
A. PESÉE EN OXYDE PbO

a. A partir du métal. La pesée à l'état de métal, après réduction du sulfate, avec l'hydrogène (fils d'aluminium et acide chlorhydrique, d'après Torossian[5]) s'est avérée impossible. L'éponge de plomb est trop oxydable, et au cours du lavage, elle donne partiellement la litharge, donc, des nombres trop forts, même quand toutes les opérations se font à la température ordinaire. Il vaut mieux alors amener franchement à l'état d'oxyde. Outre la méthode précédente de Torossian qui donne un dépôt fin, on peut opérer comme Stolba, à l'aide d'acide chlorhydrique et de zinc[7]. Toutefois, la température de 150–200° indiquée par cet auteur nous paraît bien trop faible; on relève, en effet, sur la courbe de chauffage (Fig. 1) les gains d'oxygène suivants, correspondant à un poids initial de plomb de 164.27 mg:

64	141	220	410	675	813	946°
0	1.4	2.0	3.2	5.2	7.0	12.7 mg (théorique)

La méthode possède, pour le plomb, un très grand facteur analytique et l'on ne voit pas très bien son utilité surtout lorsqu'on part du sulfate dont la pesée directe est bien plus avantageuse.

b. A partir du peroxyde PbO_2. On réalise ce passage en traitant par un courant de chlore un mélange de sulfure de plomb et de soude (Rivot, Beudant et Daguin[8]) ou, à côté de cette méthode inutilement compliquée, on peut chauffer le "peroxyde" produit électrolytiquement à l'anode (Hertelendi, Jovanovich[9]). Ces derniers auteurs indiquent de chauffer jusqu'à 650° pour obtenir le monoxyde; ce résultat récent est remarquablement en accord avec la courbe de thermolyse (Fig. 2) contrôlée, d'ailleurs, par celle de l'oxyde pure qui fournit des résultats identiques. Ce dernier est stable jusqu'à 348° (Muyarama[6] avait donné 270°, nombre manifestement trop bas). Le minium traduit son existence par un palier sensiblement horizontal qui s'étend de 500–510° à 619°. Après quoi, l'oxyde PbO se forme au-dessus de 649°.



Courbes de pyrolyse des dérivés du plomb: Fig. 1. Oxyde à partir du métal; Fig. 2. Oxyde à partir du peroxyde PbO_2; Fig. 3. Oxyde à partir du peroxyde $Pb_5O_7.3H_2O$; Fig. 4. Oxyde à partir du minium; Fig. 5. Oxyde à partir de l'hydroxyde; Fig. 6. Chlorure; Fig. 7. Iodate; Fig. 8. Periodate

c. A partir du peroxyde $Pb_5O_7.3H_2O$. Le mode opératoire suivi est dû à Das Gupta, Roy et Sil[10] et se reproduit avec la plus grande facilité; on peut même dire qu'il conduit à une bonne méthode de dosage du plomb; cependant, je ne suis pas en accord avec ces auteurs sur plusieurs points. La courbe de thermolyse (Fig. 3) du précipité présente bien un palier entre 100 et 120°, mais celui-ci correspond à l'oxyde PbO_2. Remarquons d'ailleurs que la formule $Pb_5O_7.3H_2O$ ou $Pb_5O_{10}H_6$ ne diffère de PbO_2 ou Pb_5O_{10} que par un poids d'hydrogène insignifiant. Contrairement aux auteurs cités, le "peroxyde" obtenu n'est pas stable jusqu'à 180° sans décomposition; il se décompose lentement de 120° à 542° donnant naissance à l'oxyde PbO sans palier intermédiaire pour le minium.

Le produit que j'ai eu en mains diffère cependant de l'oxyde pure par sa teinte beaucoup plus claire et par sa faible stabilité; il peut servir au dosage automa-

tique du plomb à partir d'un sel soluble. Une étude physicochimique s'impose pour fixer la nature de ce "peroxyde".
amender franchement à l'état d'oxyde. Outre la méthode précédente de TOROSSIAN

d. A partir du minium. On voit sur la courbe de la Fig. 4 que du minium chauffé à l'air commence à s'oxyder dès 47°; il se transforme progressivement en peroxyde PbO_2 avec maximum de poids à 220°; la transformation n'est d'ailleurs pas intégrale et intéresse surtout la surface (2.1 mg d'oxygène sont ainsi gagnés par 382.7 mg de minium initial). De 308° à 475°, on observe un palier horizontal suivant lequel existe un corps ayant l'aspect et la formule du minium; puis, celui-ci se décompose à son tour, fournissant le monoxyde PbO dès 610–619°, quantitativement.

e. A partir de l'hydroxyde. La Fig. 5 relative à l'hydroxyde précipité à partir du nitrate de plomb et de l'ammoniaque, montre un palier bien horizontal allant de 155° à 410° et satisfaisant rigoureusement à la composition de cet hydroxyde. La perte d'eau de constitution a lieu brusquement et l'oxyde PbO apparaît dès 604°. Le palier de l'hydroxyde convient très bien pour le dosage automatique.

B. PESÉE EN PEROXYDE

Le peroxyde électrolytique préparé dans le creuset-anode suivant la méthode bien connue de CLASSEN[11], fournit une courbe analogue à celle de la Fig. 2 avec un résultat habituel correspondant à $Pb/PbO_x = 0.8627$ au lieu de $Pb/PbO_2 = 0.8662$. Il ne faut pas dépasser 340° pour la température de séchage de l'anode. MURAYAMA[6] a fixé, de son côté, 270°.

C. PESÉE EN CHLORURE

Le sel de plomb est précipité par l'acide chlorhydrique concentré en présence d'alcool-éther. La courbe de la Fig. 6 traduit l'évolution du précipité qui gagne légèrement du poids de 55° à 526° où commence la volatilisation. CLASSEN[12], par exemple, dans son traité, recommande de sécher à 100°; il est préférable de laver longuement avec le mélange alcool-éther et de laisser le précipité dans un dessicateur.

Dans une expérience, le gain de poids atteignait 2 mg sur 328.0 mg de chlorure. Voici, d'autre part, les pertes mesurées sur l'enregistrement, touchant la volatilité du chlorure de plomb et se rapportant au même poids que ci-dessus:

528°	675°	788°	826°	859°	915°	928°	946°
0	4	30	51	80	180	220	292 mg

Le résidu à 946° est du chlorure souillé d'une trace d'oxyde PbO apparu par commencement de dissociation.

Bibliographie p. 171/172.

D. PESÉE EN IODATE

En suivant le mode opératoire de C. H. R. GENTRY ET L. G. SHERRINGTON[13], on arrive à un iodate qui conserve un poids à peu près constant jusqu'à 400° où commence sa dissociation (Fig. 7). Le gain d'oxygène, entre 61° et 343° est faible, mais bien net; il est voisin d'un milligramme pour un poids d'iodate de 335.0 mg, donc pourra être négligé. La température de 140° indiquée par les auteurs précédents n'est pas exclusive. Après lavage avec l'acétone, il serait même préférable de sécher dans le dessicateur. La méthode à l'iodate est l'une des meilleures pour le dosage du plomb. Avec le bromoxinate, il présente l'un des coefficients analytiques les plus avantageux: $Pb/Pb(IO_3)_2 = 0.3153$.

Nous le proposons pour le dosage automatique du plomb.

Au-dessus de 400°, la dissociation se manifeste vivement avec départ d'iode et d'oxygène; vers 700°, l'iode ayant disparu, on observe un changement d'allure de la courbe, sans palier net; on aboutit à l'oxyde PbO à partir de 946°.

E. PESÉE EN (MÉSO) PERIODATE

En suivant le mode opératoire de WILLARD ET THOMSON[14], on obtient un produit qui conduit à la courbe de la Fig. 8, où il est très difficile d'observer un palier horizontal. La température de 110° est recommandée par ces auteurs, mais ne convient pas, car elle est située sur une descente. Entre 141° et 280°, le poids reste sensiblement constant et s'accorde avec la formule du periodate $(IO_5)_2Pb_3$, intermédiaire entre $(IO_4)_2Pb$ et $(IO_6)_2Pb_5$. L'oxyde de plomb PbO provenant de sa dissociation n'apparaît guère que vers 960°; auparavant, de 560° à 745°, on observe le même palier que dans le cas de l'iodate et relatif à un corps de poids moléculaire 250 pour un atome-gramme de plomb.

Quoique le dosage en periodate paraisse intéressant du point de vue facteur analytique, il n'est pas satisfaisant, si on l'effectue par gravimétrie; il vaut mieux, comme le recommandent les auteurs, terminer par une volumétrie.

F. PESÉE EN SULFURE DE PLOMB

Le plomb est précipité, en milieu tartrique, par la solution acétonique d'hydrogène sulfuré, suivant J. LÖWE[15]. Après perte rapide des liquides de lavage (Fig. 9), on voit le sulfure apparaître dans un court intervalle de température 97°5–107°2. L'auteur avait donc raison de préconiser le séchage à 105°. A 107°, on voit la courbe monter brusquement pour atteindre un poids constant dès 542°. Le mélange résiduel ne peut pas être pris en compte pour la gravimétrie; s'il contient du sulfate de plomb en majeure partie, il renferme aussi de l'oxyde PbO, et même, un petit morceau de plomb libre. On reconnaît là l'une des phases d'un procédé métallurgique bien connu.

La netteté du palier du sulfure le fait préconiser pour le dosage automatique du plomb. D'une façon plus vague, MURAYAMA[6] indiquait de sécher au-dessous de 150°.

G. PESÉE EN SULFITE DE PLOMB

La précipitation effectuée par le sulfite de sodium[17], par l'hydrogénosulfite[16] ou par le métabisulfite[18] conduit au même corps de formule SO_3Pb dont la courbe de pyrolyse (Fig. 10) présente une singularité curieuse. En effet, elle conduit encore au sulfite à 946° à 1 mg près sur 375 mg, mais elle monte lentement jusqu'à 342°, baisse jusqu'à 418°, remonte jusqu'à 650° et décroît enfin jusqu'à 900–910°. Comme JAMIESON propose de sécher à 600°, température située vers le maximum, on conçoit que les résultats soient mauvais et cela ne tient pas à la nature de l'agent précipitant. Il faut proposer de sécher le sulfite dans le dessicateur au-dessous de 60° ou calciner franchement au-dessus de 900°, p. ex. à 950°, de façon à éviter la zone des variations de poids.

Remarquons que la courbe avec ses deux maxima et son minimum coupe deux fois, à 397° et à 482°, l'horizontale correspondant au sulfite de plomb. Il sera intéressant d'étudier physico-chimiquement la structure de tous ces sulfites, p. ex. par la méthode des diagrammes de poudres, puis, de donner une explication au phénomène qui attribue au sulfite de plomb 4 zones de température pour son existence.

H. PESÉE EN SULFATE DE PLOMB

La précipitation du nitrate de plomb par l'acide sulfurique en présence d'éthanol, donne un sulfate qui est débarrassé des impuretés retenues, dès 271°. La température de 600°, préconisée jusqu'ici, n'est pas exclusive. MURAYAMA[6] avait donné 600–800° pour limites; en fait, la pesée continue indique que le palier du sulfate se maintient jusqu'à 959°. Il n'apparaît aucun sulfate basique jusqu'à 959°. La droite obtenue n'est pas reproduite. La méthode est proposée pour le dosage automatique.

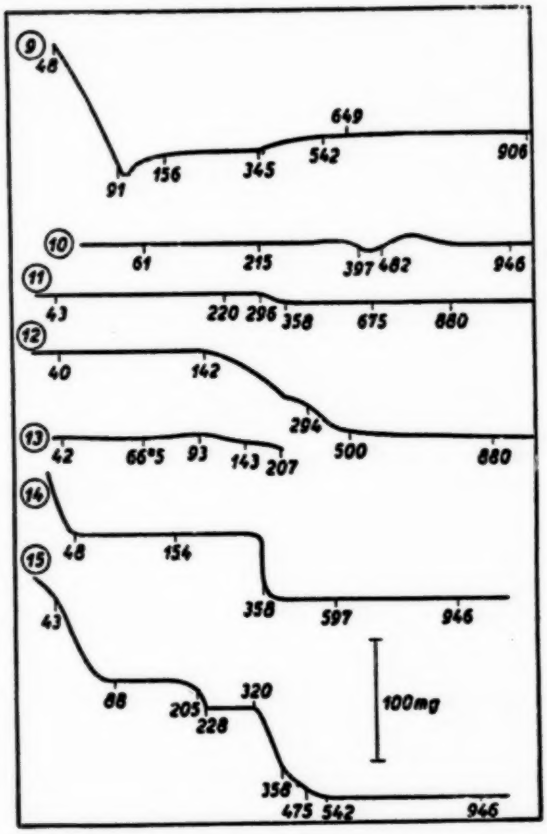
I. PESÉE EN SULFATE DE POTASSIUM ET DE PLOMB

Le sel double de formule $SO_4K_2.SO_4Pb$ a été préparé suivant I. V. TANANAEFF ET I. B. MIZETZKAJA[19]; il présente un palier horizontal depuis 40° (quand les dernières traces d'alcool sont parties) jusqu'à 906° (limite de l'expérience); la droite obtenue n'est pas reproduite; la méthode convient pour le dosage automatique et son facteur analytique est plus favorable que le précédent.

Bibliographie p. 171/172.

J. PESÉE EN PYROPHOSPHATE DE PLOMB

La précipitation du phosphate monoacide de plomb PO_4PbH s'effectue à l'aide de phosphate monoacide diammonique, soit suivant V. I. PETRASHEN[20], soit suivant L. MOSER ET W. REIF[21]. La courbe de pyrolyse (Fig. 11) est très simple. Jusqu'à 310°, le phosphate conserve un poids constant; il est loisible de le peser après séchage à 150°, mais, ce n'est pas le phosphate triplombique que l'on obtient alors. Entre 310° et 355° s'échappe une molécule d'eau très exactement entre deux molécules de phosphate monoacide et le pyrophosphate $P_2O_7Pb_2$ obtenu conserve un poids bien constant jusqu'à 933°.



Courbes de pyrolyse des dérivés du plomb: Fig. 9. Sulfure; Fig. 10. Sulfite; Fig. 11. Pyrophosphate; Fig. 12. Carbonate; Fig. 13. Thiocyanate basique; Fig. 14. Oxalate; Fig. 15. Phtalate

K. PESÉE EN CARBONATE

Le carbonate précipité suivant A. JILEK ET J. KOTA[22] répond à la formule CO_3Pb qui se conserve jusqu'à 142°. Le séchage à 100° est donc indiqué; la méthode convient pour le dosage automatique du plomb. La dissociation s'étend alors jusqu'à 745° pour conduire à l'oxyde PbO (Fig. 12). Quand la moitié environ du gaz carbonique est évacuée, un changement brusque de direction dans la courbe de thermolyse traduit l'apparition du carbonate basique $CO_3Pb.PbO$.

L. PESÉE EN THIOCYANATE BASIQUE

La préparation du corps SCN(OH)Pb s'effectue suivant les indications de G. SPACU ET J. DICK[23] et il doit bien être séché dans le dessicateur; sa courbe de chauffage (très lent) indique un gain de poids depuis 42° jusqu'à 93°, puis la décomposition commence alors, avec dégagement de cyanogène. Le précipité se lave et se filtre bien (Fig. 13).

Bibliographie p. 171/172.

M. PESÉE EN PHOSPHOMOLYBDATE COMPLEXE

La méthode de **Beuf**[24] donne aussi un produit facile à filtrer où le plomb entre seulement pour 54.802%. Comme cet auteur l'avait remarqué, l'eau part difficilement. Le poids constant n'est obtenu, en effet, qu'au-dessus de 436°. La courbe de thermolyse, s'écartant peu d'une ligne droite, n'est pas reproduite.

N. OXALATE DE PLOMB

La précipitation est effectuée suivant **Böttger**[25]; l'oxalate est bien sec dès 50° et le palier du corps anhydre s'étend jusqu'à 300°; on observe une très légère montée de la courbe entre 154° et 283° (à peine 1 mg de gain sur 230 mg). **Murayama**[6] avait fixé 150–290° pour limites du palier. La dissociation est brusque et conduit directement à l'oxyde PbO dès 378° (Fig. 14). Le graphique ne laisse apparaître ni la formation du sous-oxyde Pb_2O (auquel on ne croit plus guère), ni le carbonate, ni le carbonate basique, ni le minium, etc. En vue du dosage automatique à l'aide de l'oxalate de plomb anhydre, il conviendra de prendre la partie de la courbe située au voisinage de 100°.

O. PHTALATE DE PLOMB

D'après **Zombory**[26] le phtalate de plomb précipite aisément en milieu neutre et en présence d'une quantité suffisante d'alcool. Le sel anhydre et pur n'apparaît, d'après la courbe de thermolyse (Fig. 15) qu'entre 228° et 320°, avec le facteur analytique 0.5580 pour le plomb. L'oxyde provenant de la dissociation se forme à partir de 542°. A 110°, le phtalate contient encore deux molécules d'eau qu'il perd lentement.

P. GALLATE

Le mode opératoire est fourni par **Mayr**[27]. La courbe de dissociation (Fig. 16) indique que le sel anhydre peut être pesé jusqu'à 152°. A 345°, on arrive au plomb métallique (réduction par le charbon de la matière organique) stable sous cet état jusqu'à 410° et qui se réoxyde lentement en oxyde PbO, atteint à 850° seulement. Le gallate anhydre peut fournir un mode de dosage automatique; il faut filtrer sur plaquette de verre No. 4; le précipité n'adhère pas aux vases. Remarquons que le plomb est substitué aussi bien à l'hydrogène carboxylique qu'à l'hydrogène phénolique, puisque la formule du précipité est $(C_6H_2O_3CO_2)Pb_2$.

Q. SALICYLATE

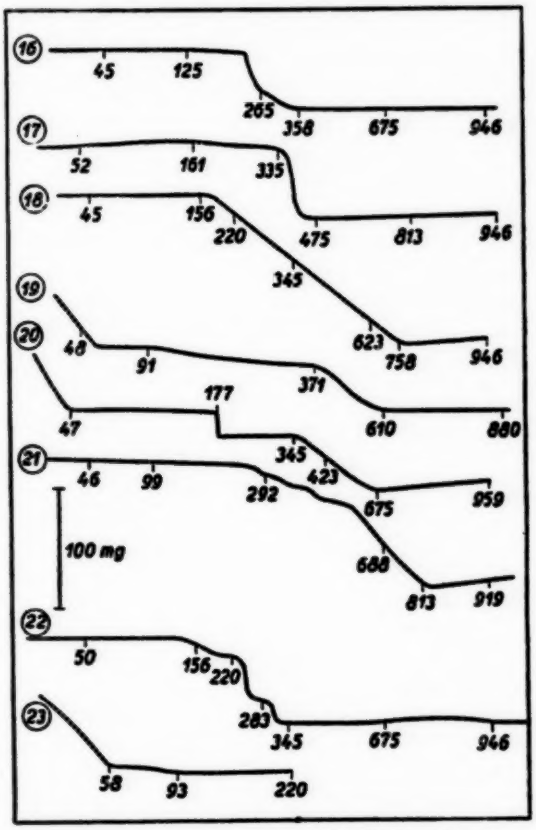
La précipitation en salicylate due à **Murgulescu et Dobrescu**[28] conduit à une courbe (Fig. 17) ne présentant comme palier que celui de l'oxyde PbO au-dessus de 906°; elle commence d'abord par monter jusqu'à 240°; la dissociation conduit, comme dans le cas précédent, au plomb métallique entre 425° et 555°, sans palier net. La pesée sous forme de salicylate ne peut être réalisée d'une façon satisfaisante; les auteurs indiquent d'ailleurs dans leur mémoire qu'il faut le transformer en sulfate.

R. ANTHRANILATE

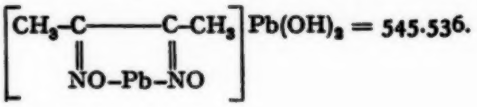
L'anthranilate de plomb de formule $(C_7H_6O_2N)_2Pb$ précipité d'après les indications de H. FUNK ET RÖMER[29] donne une courbe de thermolyse représentée sur la Fig. 18. Le sel est stable jusqu'à 198°. En se dissociant, il conduit à du plomb métallique à 792°; ce métal s'oxyde aussitôt; la transformation en oxyde PbO est achevée à 940; le palier de l'anthranilate jusqu'à 198° convient pour le dosage automatique du plomb.

S. COMPLEXE AVEC LA DIMÉTHYLGLYOXIME

Ce composé $(C_4H_6O_2N_2)Pb_2.H_2O$ est bien quantitatif, mais son palier d'existence est assez étroit et non rigoureusement linéaire. Préparé suivant FUNAHASHI ET ISHIBASHI[30], il ne paraît stable qu'entre 60° et 87–88° (Fig. 19). Sa décomposition s'achève à 610°, tandis que commence le palier bien horizontal de l'oxyde de plomb. Notre calcul donne 546 sur le graphique correspondant à la formule



Courbes de pyrolyse des dérivés du plomb: Fig. 16. Gallate; Fig. 17. Salicylate; Fig. 18. Anthranilate; Fig. 19. Complexe avec la diméthylglyoxime; Fig. 20. Complexe avec la salicylaldoxime; Fig. 21. Oxinate; Fig. 22. Dibromooxinate; Fig. 23. Picrolonate



$$\left[\begin{array}{c}CH_3\text{–}C\text{———}C\text{–}CH_3\\ \| \qquad\quad \| \\ NO\text{–}Pb\text{–}NO\end{array}\right]Pb(OH)_2 = 545.536.$$

T. COMPLEXE AVEC LA SALICYLALDOXIME

Ce corps est précipité conformément aux instructions de M. ISHIBASHI ET

Bibliographie p. 171/172.

H. KISHI[31]. Il est beaucoup plus stable que le précédent et son palier, bien horizontal (Fig. 20), s'étend de 45° à 180°. Là, on observe une destruction explosive, et, dès 220° se dégage une odeur tenace et désagréable. A 675°, le plomb métallique est apparu; il se réoxyde alors lentement comme d'habitude pour donner le corps PbO dès 900°. La méthode convient pour le dosage automatique, mais, il faut éviter de chauffer au-dessus de 177°.

U. OXINATE

V. HOVORKA[32], dont nous avons suivi le mode opératoire, indique de sécher l'oxinate de plomb à 105°; en fait, la courbe tracée pour ce corps indique (Fig. 21) une perte de poids continue de 46° à 820°. En toute rigueur, il faudrait sécher à froid, dans le dessicateur, pour obtenir un poids correct. A 820°, le plomb formé (légèrement souillé de charbon) commence à s'oxyder; l'oxyde PbO est formé à 919°.

V. DIBROMO-OXINATE

Cette méthode de dosage qui offre le coefficient analytique le plus faible pour le plomb, n'est cependant pas parfaite du point de vue expérimental. Due à ZAN'KO ET BURSUK[33], elle conduit à une courbe de thermolyse (Fig. 22) qui monte dès la température ordinaire, avec maximum à 93°. Le gain atteint 3 mg sur 170 mg; à 320°, l'oxyde de plomb PbO est obtenu et son poids se maintient jusqu'à 449°. Alors commence une nouvelle oxydation donnant naissance à un produit voisin du minium, qui abandonne alors insensiblement de l'oxygène jusqu'à 950°, où l'on revient à la litharge. La méthode à la dibromo-oxine exige donc un séchage à froid, au dessicateur; le séchage à l'air, après lavage avec l'éther donne aussi de bons résultats. Les auteurs ci-dessus indiquent de chauffer le précipité entre 195° et 215°; en fait, la courbe indique un court palier horizontal précisément entre ces mêmes températures, mais il n'y correspond plus le dibromo-oxinate.

W. PICROLONATE

Le mode opératoire suivi est celui de HECHT ET DONAU[34]. La courbe tracée (Fig. 23) indique un poids constant de 58° à 112°, puis, une perte de poids peu sensible jusqu'à 220° où la substance explose brusquement avec production de charbon extrêmement ténu. Le picrolonate de plomb se filtre remarquablement bien et ne colle pas aux parois des vases.

X. COMPLEXE AVEC LE THIONALIDE

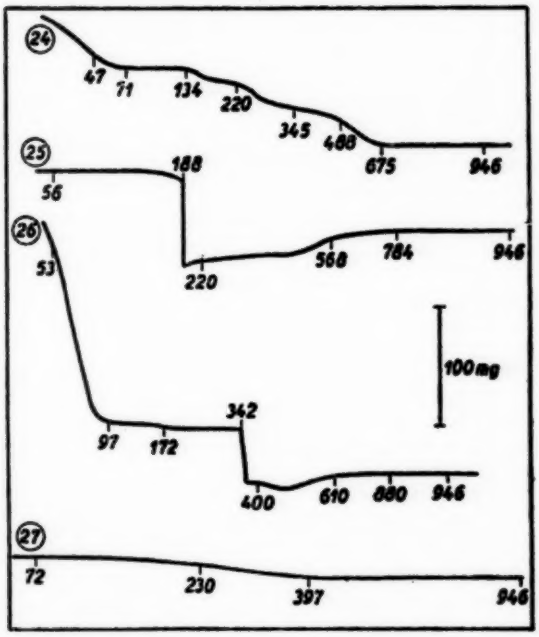
Cette excellente méthode de dosage a été répétée d'après le mémoire de R. BERG ET E. S. FAHRENKAMPF[35]; c'est assurément, avec la méthode au sulfure, la plus quantitative. La courbe de chauffage (Fig. 24) fixe pour limites du palier horizontal du complexe, les températures de 71° et 134°; après quoi, il y a destruction et formation de sulfure et d'oxyde de plomb dès 675°. Le séchage à 100–105°, températures situées au milieu du palier, est tout à fait recommandable.

Y. COMPLEXE AVEC LE MERCAPTOBENZOTHIAZOLE

G. **Spacu et M. Kuraš**[36] indiquent le mode opératoire suivi et le séchage à 110°. La courbe tracée (Fig. 25) montre un palier bien horizontal jusqu'à 120° qui s'adapte bien aux dosages automatiques. A 188°, on observe une brusque explosion et le creuset ne contient plus que du sulfure de plomb qui s'oxyde graduellement en sulfate comme dans le cas de la courbe de la figure 9.

Z. COMPLEXE AVEC LE MERCAPTOBENZIMIDAZOLE

Par le procédé de M. **Kuraš**[37], on obtient un complexe dont la formule s'accorde bien avec $(C_8H_5N_2CS)PbOH$. La courbe d'enregistrement (Fig. 26) présente un palier bien horizontal s'étendant de 97° à 172°, correspondant à cette formule et qui est le domaine de pesée ou de dosage automatique. La destruction du complexe s'effectue alors pour aboutir au plomb vers 450° et la réoxydation s'achève à 618°. C'est une bonne méthode de dosage, mais, le coefficient analytique pour le plomb 0.5549 est encore bien grand.



Courbes de pyrolyse des dérivés du plomb: Fig. 24. Complexe avec le thionalide; Fig. 25. Complexe avec le mercaptobenzothiazole; Fig. 26. Complexe avec le mercaptobenzimidazole; Fig. 27. Complexe avec la sulfo-5 nitro-7 oxine

AA. COMPLEXE AVEC LA SULFO-5 NITRO-7 OXINE

La précipitation s'effectue en milieu neutre ou même en milieu très légèrement ammoniacal, d'après **Molland**[38] et la courbe inscrite (Fig. 27) est décroissante jusqu'à 410°, où commence le palier de l'oxyde PbO. Il est impossible d'observer un palier pour le complexe; dès lors, cette méthode de dosage nous paraît inutile, puisqu'on ne profite pas du facteur analytique 0.2778, relativement intéressant; il faudrait sécher le complexe à froid dans le dessicateur, en toute rigueur, sans dépasser 48°; le réactif est délicat à préparer et il ne nous a pas semblé que la méthode indiquée par MOLLAND conduise à un produit homogène.

Dans le tableau récapitulatif suivant, on trouve les différentes formes gravimétriques du plomb qui sont conservées, avec la forme de pesée, le coefficient analytique pour le plomb et les températures entre lesquelles il faut maintenir le précipité. Les méthodes proposées pour le dosage automatique sont marquées d'un astérisque.

Réactif précipitant	Forme de pesée	Facteur	Limites en °C
Hydrogène	PbO	0.9283	> 946
Chlore + Soude ou Electrolyse	PbO	0.9283	> 650
*Eau oxygénée	PbO_2	0.8662	100–120
*Ammoniaque	$Pb(OH)_2$	0.8589	155–410
Electrolyse	PbO_x	0.8627	< 340
Acide chlorhydrique	Cl_2Pb	0.7450	à froid
Acide iodique	$(IO_3)_2Pb$	0.3153	< 400
Periodate de sodium	$(IO_6)_2Pb_3$	0.6003	141–280
*Hydrogène sulfuré	SPb	0.8659	97.5–107.2
Sulfite, Hydrogénosulfite, Métabisulfite	SO_3Pb	0.7213	< 60 et > 900
*Acide sulfurique	SO_4Pb	0.6832	271–959
*Sulfate de potassium	$SO_4K_2.SO_4Pb$	0.4339	40–906
Phosphate disodique	$P_2O_7Pb_2$	0.7009	> 355
*Carbonate de sodium	CO_3Pb	0.7754	< 142
Thiocyanate d'ammonium	$SCN(OH)Pb$	0.7340	à froid
Acide phosphomolybdique	$Pb_{25}Mo_{25}P_2H_{14}O_{112}$	0.5480	> 436
*Acide oxalique	C_2O_4Pb	0.7018	50–300
*Phtalate de sodium	$C_6H_4(CO_2)_2Pb$	0.5580	288–320
*Acide gallique	$C_6H_2O_3CO_2Pb_2$	0.7138	< 152
Salicylate de sodium	—	—	aucune
*Anthranilate de sodium	$(C_7H_6O_2N)_2Pb$	0.4322	< 198
Diméthylglyoxime	$(C_4H_6O_2N_2)Pb.Pb(OH)_2$	0.7598	60–88
*Salicylaldoxime	$C_7H_5O_2NPb$	0.6053	45–180
Oxine	$(C_9H_6ON)_2Pb$	0.4181	à froid
Dibromo-5.7 oxine	$(C_9H_4Br_2ON)_2Pb$	0.2554	à froid
Acide picrolonique	$(C_{10}H_7O_5N_4)_2Pb$	0.2720	58–112
*Thionalide	$(C_{12}H_{10}CNS)_2Pb$	0.3279	71–134
Mercaptobenzothiazole	$(C_7H_4NS_2)_2Pb$	0.5309	< 120
*Mercaptobenzimidazole	$C_6H_5N_2CS.PbOH$	0.5549	97–172
Sulfo-5 nitro-7 oxine	$(C_9H_5O_6N_2S)_2Pb$	0.2778	< 48

Remerciements

J'ai l'agréable devoir de remercier chaleureusement Mlle JACQUELINE SADET, Aide technique du C.N.R.S., qui a pris la peine de fabriquer synthétiquement le dérivé sulfoné de la nitro-7 oxine, M. le Docent M. KURAŠ, d'Olomone, Tchéco-Slovaquie et M. HENRY FREISER, Chef de travaux à l'Université de Pittsburg, Pennsylvanie, qui ont mis spontanément à ma disposition des produits organiques rares, de façon que mon étude sur le plomb soit la plus complète possible.

Bibliographie p. 171/172.

RÉSUMÉ

L'auteur a tracé la courbe de pyrolyse de tous les précipités proposés pour doser gravimétriquement le plomb, après avoir rejeté la méthode au cyanure, à l'hématéine et à l'acide salicylique; il compare les autres, fournit dans le tableau ci-dessus les limites des températures auxquelles il faut porter les précipités pour obtenir le résultat le plus convenable. Treize méthodes peuvent servir au dosage automatique du plomb. Les deux meilleures, à tous les égards, utilisent le sulfure et le complexe avec le thionalide, ce dernier ayant naturellement la préférence, à cause du faible facteur analytique pour le plomb.

SUMMARY

The author has traced the pyrolysis curves of all the precipitates which have been proposed for the gravimetric determination of lead. After eliminating the cyanide, haematein, and salicylic acid methods, the others are compared. The temperature limits within which the precipitates must be obtained to give the best results are set out in the table. Thirteen methods can be used for the automatic determination of lead. The two best, in all respects, use the sulphide and the complex with thionalide. The latter is preferable because of the small analytical factor for lead.

ZUSAMMENFASSUNG

Der Verfasser hat die Pyrolyse-Kurven von allen Niederschlägen festgelegt, die zur gravimetrischen Blei-Bestimmung vorgeschlagen worden sind. Nach Eliminierung der Cyanid-, Hämatein- und Salicylat-Methoden, wurden die verbleibenden verglichen und in obenstehender Tabelle die Temperaturgrenzen angegeben innerhalb welcher die Niederschläge gehalten werden müssen um die geeignetsten Ergebnisse zu liefern. Dreizehn Methoden können für die automatische Blei-Bestimmung angewendet werden. Die beiden besten in jeder Hinsicht sind die Sulfid- und die Thionalidkomplex-Methode, wobei letzterer der Vorzug gebührt wegen des geringen analytischen Faktors für das Blei.

BIBLIOGRAPHIE

[1] W. Herz et E. Neukirch, *Z. anorg. Chem.*, 130 (1923) 343.
[2] M. R. Moffatt et H. S. Spiro, *Chem. Ztg.*, 31 (1907) 639.
[3] V. P. Shvedov, E. O. Goldshteyn et N. I. Seletkova, *J. anal. Chem. Russ.*, 3 (1948) 109.
[4] Th. Dupuis et Cl. Duval, *Compt. rend.*, 227 (1948) 772; *Anal. Chim. Acta*, 3 (1949) 345.
[5] G. Torossian, *Ind. Eng. Chem.*, 8 (1916) 331.
[6] K. Murayama, *J. Chem. Soc. Japan*, 51 (1930) 786.
[7] F. Stolba, *J. prakt. Chem.*, 101 (1867) 150.
[8] Rivot, Beudant et Daguin, *Compt. rend.*, 37 (1853) 126.
[9] L. Hertelendi et J. Jovanovich, *Z. anal. Chem.*, 128 (1948) 151.
[10] P. N. Das Gupta, G. C. Roy et K. M. Sil, *J. Indian Chem. Soc.*, 5 (1928) 657; *C. A.*, 23 (1929) 1590.
[11] A. Classen, *Ber.*, 27 (1894) 163.
[12] A. Classen, *Ausgewählte Methoden der analytischen Chemie*, 1901, p. 18.
[13] C. H. R. Gentry et L. G. Sherrington, *Analyst*, 71 (1946) 31.
[14] H. H. Willard et J. J. Thomson, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 6 (1934) 425.
[15] J. Löwe, *J. prakt. Chem.*, 77 (1859) 73.
[16] G. S. Jamieson, *Am. J. Sci.*, 40 (1915) 157; d'après *Chem. Zentr.*, 1915 II, 1056.
[17] T. Gaspar y Arnal et J. M. Poggis Mesorana, *Anales fis. y quim. Madrid*, 43 (1947) 439.
[18] J. Hanuš et V. Hovorka, *Chem. Listy*, 31 (1937) 489.
[19] I. V. Tananaeff et I. B. Mizetzkaja, *Zavodskaya Lab.*, 12 (1946) 529.
[20] V. I. Petrashen, *C. A.*, 35 (1941) 1346.

[21] L. Moser et W. Reif, *Emich Festschrift*, p. 215.
[22] A. Jilek et J. Kota, *Collection Tchecoslov. Chem. Commun.*, 5 (1933) 396; *C.A.*,28 (1934) 987.
[23] G. Spacu et J. Dick, *Z. anal. Chem.*, 72 (1927) 289; *Bul. soc. stiinte Cluj*, 4 (1928) 75.
[24] H. Beuf, *Bull. soc. chim. France*, 3 (1890) 852.
[25] W. Böttger, *Pharm. Post.*, 40 (1907) 679.
[26] L. Zombory, *Magyar Chem. Folyoirat.*, 44 (1938) 160; *C.A.*, 33 (1939) 4157.
[27] C. Mayr, *Monatsh.*, 77 (1947) 65.
[28] I. G. Murgulescu et F. Dobrescu, *Z. anal. Chem.*, 128 (1948) 203.
[29] H. Funk et F. Römer, *Z. anal. Chem.*, 101 (1935) 85.
[30] H. Funahashi et M. Ishibashi, *J. Chem. Soc. Japan*, 59 (1938) 503; *C.A.*, 32 (1938) 5722.
[31] M. Ishibashi et H. Kishi, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 10 (1935) 362.
[32] V. Hovorka, *Chem. Listy*, 31 (1937) 273; *C.A.*, 31 (1937) 6997.
[33] A. M. Zan'ko et A. Y. Bursuk, *J. Applied Chem. USSR*, 9 (1936) 2297.
[34] F. Hecht, W. Reich-Rohrwig et H. Brantner, *Z. anal. Chem.*, 95 (1933) 152; F. Hecht et J. Donau, *Mikrogewichtsanalyse*, Wien 1940, p. 151.
[35] R. Berg et E. S. Fahrenkampf, *Z. anal. Chem.*, 112 (1938) 161.
[36] G. Spacu et M. Kuraš, *Z. anal. Chem.*, 104 (1936) 88; M. Kuraš, *Collection Tchecoslov. Chem. Commun.*, 11 (1939) 367.
[37] M. Kuraš, *id.*, 11 (1939) 313 et 367.
[38] J. Molland, *Tids. Kjemi Bergvesen*, 19 (1939) 119; *C.A.*, 34 (1940) 1932.

Reçu le 10 mai 1949

SUR LA THERMOGRAVIMÉTRIE DES PRÉCIPITÉS ANALYTIQUES

XXXII. DOSAGE DU MOLYBDÈNE*

par

MME THÉRÈSE DUPUIS ET CLÉMENT DUVAL
Laboratoire de Chimie B, Sorbonne, Paris (France)

On précipite et dose pondéralement le molybdène en
A anhydride MoO_3,
B sulfure MoS_3 (précipité par l'hydrogène sulfuré ou l'acide thioacétique),
C–M molybdates de calcium, baryum, plomb, cadmium, argent, mercure monovalent, complexes avec la benzoïnoxime, la cinchonine, la dianisidine, l'oxine et la vanillidène-benzidine.

Nous laissons de côté la pesée sous forme d'oxyde MoO_2, de molybdène métal, la réduction du tri en bisulfure qui exigent une atmosphère d'hydrogène, manipulations incompatibles avec la thermobalance de CHEVENARD, dans son état actuel. Parmi les études critiques faites sur la gravimétrie du molybdène, nous avons utilisé celles de BLANCO[1], de LELUBRE[2], de KLINGER[3], de STRAUMANIS[5], de CONGDON ET ROHNER[11], de SMITH ET BRADBURY[9] et de GMELIN[24].

A. A PARTIR DU MOLYBDATE D'AMMONIUM

TREADWELL[17] indique que l'on peut avoir à peser l'anhydride MoO_3 provenant de la calcination du molybdate d'ammonium; il ajoute "qu'il n'y a pas à craindre de volatilisation si l'on ne dépasse pas le sombre". L'un de nous (T.D.) a déjà précisé[18] les seuils de sublimation de l'anhydride quand il est seul ou associé aux produits de destruction des hétéropolyacides complexes rencontrés en analyse. La courbe de thermolyse du paramolybdate d'ammonium (Fig. 1) montre que le sel de formule $7\,MoO_3.3(NH_4)_2O.4\,H_2O$ est stable jusqu'à 48°. De 90° à 140°, nous observons un second palier horizontal; le produit qui s'y dépose étant analysé répond à la formule $5\,MoO_3.2(NH_4)_2O$ ou à celle d'un mélange équimoléculaire de tri- et de bimolybdate. De 200° à 270°, s'observe un troisième palier rigoureusement horizontal et dont les limites ne dépendent pas de la vitesse de chauffe; c'est la zone d'existence du tétramolybdate $4\,MoO_3.(NH_4)_2O$. Alors, le reste de l'ammoniac se dégage, et, de 344° à 782° s'étend un quatrième palier horizontal, le long duquel on trouve l'anhydride molybdique.

---

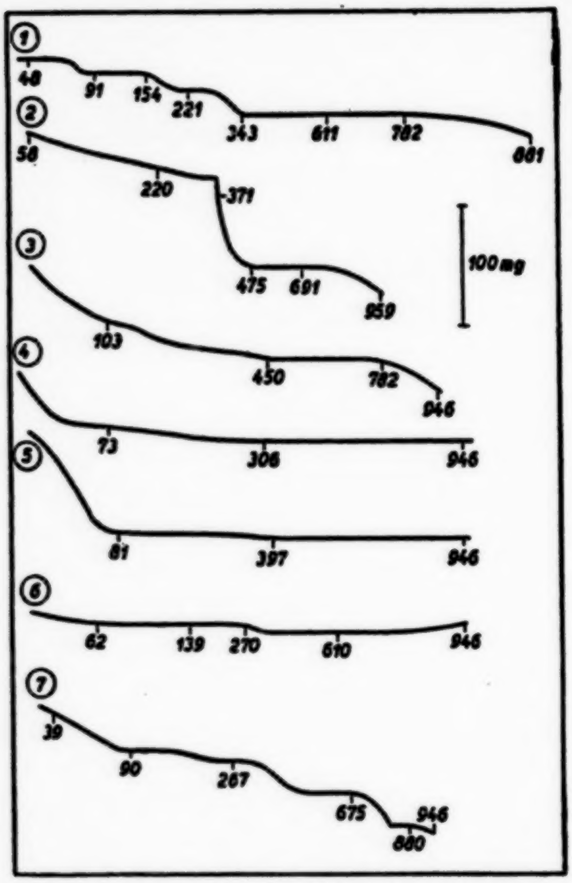
* Pour XXXI, voir C. DUVAL, *Anal. Chim. Acta*, 4 (1950) 159.

Bibliographie p. 178/179.

La sublimation se produit alors lentement; nous relevons sur le graphique les pertes de poids suivantes, relatives à un poids initial de 290.82 mg de paramolybdate sec.

t°	782°	827	840	852	866°5	881
mg	0	0.98	2.94	4.90	8.82	17.64

Ceci coupe court à toutes les discussions relatives à la volatilisation de l'anhydride que certains ont cru voir se sublimer dès 300°. PÉCHARD[27] avait préconisé 440° pour le traitement de la chlorhydrine molybdique, proposée sans succès pour le dosage du molybdène. Plus près de nous, NIEDERL[6] indique de ne pas dépasser 450° (au micro-moufle de PREGL), sur la foi de TREADWELL[26] qui fixait 400–450° comme zone de séchage la plus convenable.



Courbes de pyrolyse des dérivés du molybdène:

Fig. 1. Paramolybdate d'ammonium; Fig. 2. Trisulfure par l'hydrogène sulfuré; Fig. 3. Trisulfure par l'acide thioacétique; Fig. 4. Molybdate de baryum; Fig. 5. Molybdate de plomb; Fig. 6. Molybdate d'argent; Fig. 7. Molybdate mercureux

Nos expériences prouvent que l'anhydride molybdique, maintenu pendant plusieurs heures à 700°, ne change pas de poids.

B. PRÉCIPITATION EN TRISULFURE

a) *Par l'hydrogène sulfuré.* Ce précipité est obtenu suivant les données de L. MOSER ET M. BEHR[19] et sa nature colloïdale lui permet d'adsorber de l'eau, de l'hydrogène sulfuré et de l'acide sulfurique qui continuent de se dégager même après 300°. Le séchage à 100° du précipité ne peut donc pas donner de produit pur. La Fig. 2 montre que le trisulfure n'accuse l'existence d'aucun palier; il est, par suite, délicat de recommander ce mode de pesée. Aussitôt purifié, entre 340–365°, il se décompose assez brusquement et l'anhydride molybdique résultant est apparu quantitative-

Bibliographie p. 178/179.

ment dès 485°; après quoi, celui-ci présente un palier horizontal jusqu'à 780°; c'est l'intervalle où il faudra faire le séchage; puis, on observe la volatilisation comme il est dit plus haut. Les températures de 425° et 600° que l'on a recommandé de ne pas dépasser sont donc trop faibles. Ce dosage est précis mais très long; la digestion en vase de pression et le lavage nécessitent beaucoup de soin.

b) *Par l'acide thioacétique.* La précipitation réalisée suivant HERSTEIN[8] conduit à un dépôt plus facile à filtrer mais le lavage n'entraîne pas tout l'acide thioacétique retenu; la courbe tracée (Fig. 3) est analogue à la précédente; toutefois, l'existence du sulfure MoS_3 y est moins nettement marquée et le trioxyde MoO_3 est obtenu dès 450°, suivant un palier horizontal s'étendant jusqu'à 780°. Outre l'odeur vraiment tenace du réactif, il nous a semblé que son emploi était dangereux pour la santé et ne pouvait être recommandé pour le dosage en série.

C. MOLYBDATE DE CALCIUM

La courbe de thermolyse relative à ce sel a déjà été fournie dans la 2ème Note de cette série[21]. Le poids constant se maintient à partir de 230°.

D. MOLYBDATE DE BARYUM

Préparé suivant SMITH ET BRADBURY[9], ce sel ne présente un poids constant en accord avec la formule MoO_4Ba qu'au-dessus de 320° (Fig. 4). Le séchage à 110°, et même à 250°, ne peut donner de bons résultats.

La précipitation avec un sel de strontium n'étant pas quantitative, nous l'avons laissée de côté.

E. MOLYBDATE DE PLOMB

Obtenu suivant F. VAN DYKE-CRUSER ET E. H. MILLER[23] qui n'indiquent aucune température de séchage, mais, seulement de chauffer à feu nu, ce sel n'acquiert le poids constant indiqué par la Fig. 5 que vers 505°. Le procédé ne convient guère, inversement, pour le dosage du plomb.

F. MOLYBDATE DE CADMIUM

La courbe de thermolyse de ce corps est donnée dans l'article cadmium[22]; elle présente un palier horizontal entre 82° et 250° pouvant servir au dosage automatique du cadmium, mais non à celui du molybdène.

G. MOLYBDATE D'ARGENT

Le précipité de molybdate d'argent formé suivant McCAY[10] est un corps stable de 89° à 250° (Fig. 6). A 946°, le creuset pèse à peu près le même poids qu'à 200°, mais, entre ces températures se produisent des réactions de gain et de perte de poids qui paraissent compliquées. La température de 110° recommandée par cet auteur est donc convenable.

H. MOLYBDATE MERCUREUX

Le mode opératoire suivi est celui de HILLEBRAND[20] et de TREADWELL[17] qui préconisent la calcination de ce sel et la pesée sous forme d'anhydride MoO_3. La courbe (Fig. 7) tracée pour ce corps est plus compliquée que celle du chromate correspondant; en effet, le précipité apparu suivant le palier allant de 75° à 135°, n'a pas la composition MoO_4Hg_2; c'est un mélange de ce corps avec l'azotate basique de mercure, de composition variable suivant le p_H du milieu; le second palier, moins bien marqué, s'étendant aux alentours de 267° ne correspond pas non plus à un corps défini; le 3ème palier compris entre 476° et 675° satisfait assez bien à l'existence d'un composé de formule $3\ MoO_3.Hg_2O$ qui perd son mercure jusqu'à 793°. Le palier de l'anhydride molybdique s'étend alors sur une centaine de degrés; il sera même prudent de ne pas dépasser 880° pour la calcination à poids constant. Ce dosage reste donc assez délicat à exécuter. Remarquons que l'anhydride molybdique issu du mélange mercureux est moins volatil que celui provenant du paramolybdate d'ammonium.

I. COMPLEXE AVEC LA BENZOÏNOXIME

Préparé suivant les données de KNOWLES[18], ce complexe devra être porté au bain-marie, pendant une heure, avant d'être filtré. L'auteur mentionne 500° pour la température de calcination; la courbe de thermolyse (Fig. 8) indique que le complexe anhydre ne présente pas de palier; il se détruit de façon continue jusqu'à 570°; là, commence le palier de l'anhydride MoO_3 qui se maintient bien horizontalement jusqu'à 789° avant de subir la volatilisation habituelle. Ce procédé de dosage nous paraît peu intéressant, en raison du gaspillage d'une matière organique précieuse qui dégage d'ailleurs au cours de sa destruction, une odeur tenace et désagréable.

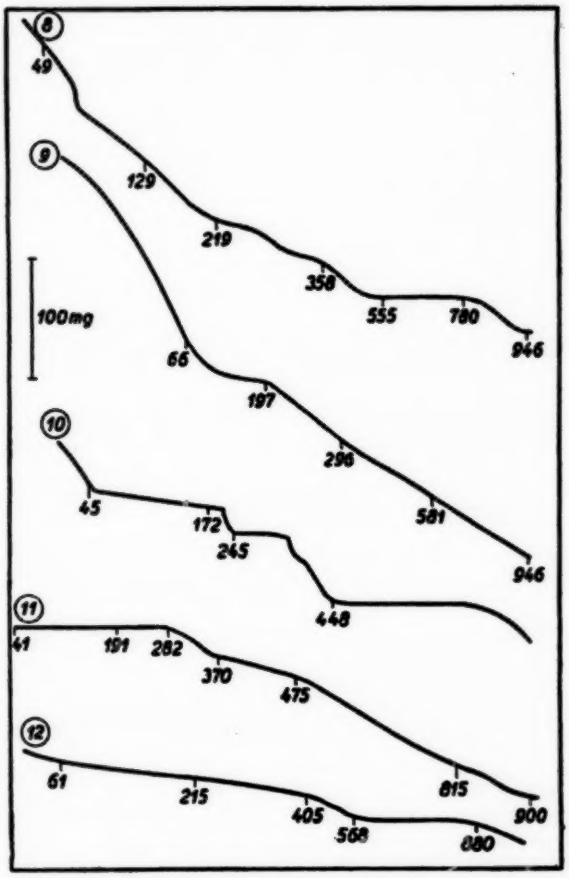
J. COMPLEXE AVEC LA CINCHONINE

Le précipité rouge de formule $C_{22}H_{33}O_7N_6S_{13}Mo$ formé suivant JOHNSON[25] en traitant un molybdate par le chlorure d'étain(II), le thiocyanate de potassium et la cinchonine, donne une courbe (Fig. 9) sans cesse décroissante; le creuset se vide complètement car l'anhydride molybdique se sublime dès que le carbone a fini de brûler. Entre 100° et 150°, on remarque une inflexion à tangente oblique qui correspond grossièrement au complexe anhydre. Ce mode de dosage, malgré son facteur analytique intéressant pour le molybdène, ne peut offrir aucune précision.

Bibliographie p. 178/179.

K. COMPLEXE AVEC L'*o*-DIANISIDINE

Suivant le mode opératoire de UBEDA ET GONZALES[13], nous arrivons à un précipité que ces auteurs recommandent de maintenir à 80°. Comme on le voit sur la Fig. 10, la courbe enregistrée ne présente de palier horizontal que celui relatif à l'anhydride molybdique entre 600 et 780°. On observe bien un changement de direction à 52°, mais la partie linéaire qui suit n'est pas horizontale. La pesée du complexe anhydre ne peut pas présenter une grande précision.



Courbes de pyrolyse des dérivés du molybdène:

Fig. 8. Complexe avec la benzoïnoxime; Fig. 9. Complexe avec la cinchonine; Fig. 10. Complexe avec l'*o*-dianisidine; Fig. 11. Complexe avec l'oxine; Fig. 12. Complexe avec la vanillidène-benzidine

L. COMPLEXE AVEC L'OXINE

Le complexe de formule $MoO_2(C_9H_6ON)_2$ formé suivant la technique de BALANESCU[15] en tampon acide acétique-acétate d'ammonium se filtre et se lave très bien. Sa courbe de thermolyse (Fig. 11) présente de 40° à 270°, un palier bien horizontal qui, joint au caractère quantitatif de la réaction, nous fait proposer le procédé pour le dosage automatique du molybdène; la suite de la courbe montre que l'anhydride molybdique final se sublime en même temps que brûle le carbone. BALANESCU ET ISHIMARU[16] proposaient respectivement 130–140° et 135–159° pour températures limites de séchage; ces températures sont convenables mais peuvent s'étendre de part et d'autre.

M. COMPLEXE AVEC LA VANILLIDÈNE-BENZIDINE

Ce complexe s'obtient suivant HOVORKA[14] en traitant le molybdate à doser, par la solution acétique du réactif; ce dernier s'obtient aisément en chauffant le vanillal (vanilline) avec la benzidine dans les proportions indiquées par le mémoire.

Bibliographie p. 178/179.

Le précipité se filtre et se lave fort bien. La courbe (Fig. 12) qui lui correspond est sans cesse décroissante jusqu'à 580° où commence le palier horizontal de l'anhydride molybdique s'étendant jusqu'à 780°. Il y a donc une différence notable entre cette courbe et celle du dérivé correspondant de tungstène lequel, comme nous le verrons dans une autre note, est stable à l'état anhydre de 100 à 170°.

Le tableau suivant condense les enseignements fournis par la thermobalance vis à vis des précipités servant à doser le molybdène:

Réactif précipitant	Forme de pesée	Limites de température en degrés C
Ammoniaque	MoO_3	344–782
Hydrogène sulfuré	MoO_3	485–780
Acide thioacétique	MoO_3	450–780
Chlorure de calcium	MoO_4Ca	> 230
Chlorure de baryum	MoO_4Ba	> 320
Azotate de plomb	MoO_4Pb	> 505
Chlorure de cadmium	MoO_4Cd	82–250
Azotate d'argent	MoO_4Ag_2	89–250
Azotate de mercure(II)	MoO_3	780–880
Benzoïnoxime	MoO_3	570–789
Cinchonine	—	aucune
o-Dianisidine	MoO_3	600–780
Oxine	$MoO_2(C_9H_6ON)_2$	40–270
Vanillidène-benzidine	MoO_3	580–780

RÉSUMÉ

Les auteurs ont tracé les courbes de thermolyse des précipités servant gravimétriquement à doser le molybdène; ils montrent que l'anhydride molybdique n'est pas sublimable au-dessous de 780°; ils proposent l'oxinate pour servir au dosage automatique.

SUMMARY

The thermolysis curves of the precipitates serving for the gravimetric determination of molybdenum have been given. Molybdic anhydride does not sublime below 780°; the oxinate is proposed for the automatic determination.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Verfasser geben die Thermolysekurven für die zur gravimetrischen Molybdänbestimmung verwendeten Niederschläge an. Molybdänsäureanhydrid sublimiert nicht unter 780°. Zur automatischen Bestimmung wird das Oxinat vorgeschlagen.

BIBLIOGRAPHIE

[1] A. Blanco, *Quimica* (Mexique), 6 (1948) 52.
[2] R. Lelubre, *Ing. chim.*, 25 (1941) 101, 121.

[3] P. Klinger, *Arch. Eisenhüttenw.*, 14 (1940) 157.
[4] A. Rudisüle, *Nachweis, Bestimmung und Trennung der chemischen Elemente*, 2 (1913) 262.
[5] M. Straumanis et B. Ogrins, *Z. anal. Chem.*, 117 (1939) 30.
[6] J. B. Niederl et E. P. Silbert, *J. Am. Chem. Soc.*, 51 (1929) 376.
[7] F. Hecht, J. Donau, *Mikrogewichtsanalyse*, Springer, Wien 1940, p. 180.
[8] B. Herstein, *U. S. Dept. Agr. Bull*, No. 150, p. 44; *C. A.*, 7 (1913) 37.
[9] E. F. Smith, R. H. Bradbury, *Ber.*, 24 (1891) 2930.
[10] Le Roy W. McCay, *J. Am. Chem. Soc.*, 56 (1934) 2548.
[11] L. A. Congdon et L. V. Rohner, *Chem. News*, 128 (1924) 118.
[12] H. B. Knowles, *Bur. Standards J. Research*, 9 (1932) 1.
[13] F. Buscarons Ubeda et E. Loriente Gonzales, *Anales fis. y quim.*, 40 (1944) 1312.
[14] V. Hovorka, *Collection Czech. Chem. Commun.*, 10 (1939) 527.
[15] G. Balanescu, *Z. anal. Chem.*, 83 (1931) 470.
[16] S. Ishimaru, *J. Chem. Soc. Japan*, 55 (1934) 201; *C. A.*, 28 (1934) 3681.
[17] F. Treadwell, *Manuel de chimie analytique*, 2ème Ed. 1920, p. 284.
[18] T. Dupuis, *Compt. rend.*, 228 (1949) 841.
[19] L. Moser et M. Behr, *Z. anorg. Chem.*, 134 (1924) 67.
[20] W. F. Hillebrand, *Chem. News*, 78 (1898) 218.
[21] S. Peltier et C. Duval, *Anal. Chim. Acta*, 1 (1947) 345.
[22] C. Duval, *Anal. Chim. Acta*, 4 (1950) 190.
[23] F. van Dyke-Cruser et E. H. Miller, *J. Am. Chem. Soc.*, 26 (1904) 676.
[24] Gmelin's *Handbuch der anorg. Chemie*, Bd. 53, 8. Aufl. S. 76.
[25] C. M. Johnson, *Iron Age*, 132 (1933) 16.
[26] W. Treadwell, *Z. Elektrochem.*, 19 (1913) 219.
[27] E. Péchard, *Compt. rend.*, 114 (1892) 173.

Reçu le 18 juin 1949

SUR LA THERMOGRAVIMÉTRIE DES PRÉCIPITÉS ANALYTIQUES

XXXIII. DOSAGE DU TITANE*

par

MME THÉRÈSE DUPUIS ET CLÉMENT DUVAL

Laboratoire de Chimie B, Sorbonne, Paris (France)

Le titane est habituellement précipité en
A hydroxyde (par l'ammoniaque, le carbonate de guanidinium, le tannin),
B iodate,
C sélénite,
D phosphate,
E cupferronate,
F oxinate,
G dichloro-5.7 oxinate,
H dibromo-5.7 oxinate,
I *p*-hydroxyphénylarsinate,
en vue du dosage gravimétrique. Examinons les courbes de thermolyse des précipités obtenus pour fixer les limites de température auxquelles il faut les porter avant pesée.

A. HYDROXYDE

a. *Précipitation par l'ammoniaque.* Le précipité gélatineux d'hydroxyde de titane tétravalent est formé suivant les indications de BORNEMANN ET SCHIRMEISTER[1]; la courbe inscrite montre un départ d'eau en deux temps; jusqu'à 112°, départ rapide, de 112° à 350°, départ lent, sans doute d'eau de constitution. Au-dessus de 350°, nous observons le palier bien horizontal de l'oxyde TiO_2. Le poids théorique satisfaisant à la formule $(HO)_4Ti$ se trouverait à 112°, mais, cette température n'est marquée par aucun palier.

b. *Précipitation par l'ammoniac.* Adoptant la méthode de TROMBE[2], nous obtenons un hydroxyde dès p_H 0.8 en solution M/100 qui se filtre immédiatement; la courbe tracée a exactement la même forme que la précédente, mais le poids constant pour TiO_2 est obtenu dès 330°; elle n'est pas reproduite.

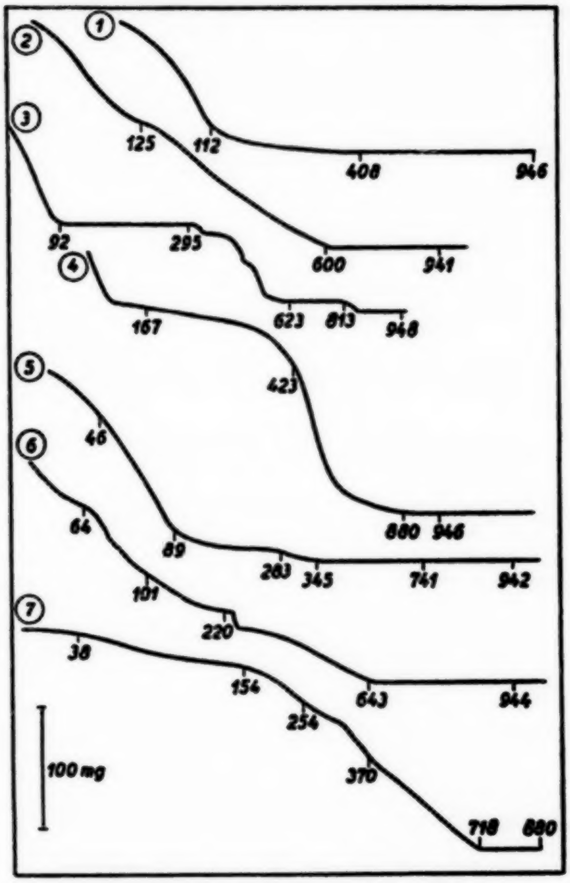
---

* Pour XXXII, voir T. DUPUIS ET C. DUVAL, *Anal. Chim. Acta*, 4 (1950) 173.

Bibliographie p. 185.

c. *Précipitation par le carbonate de guanidinium.* Nous avons suivi la méthode de JILEK ET KOT'A[3]; la courbe tracée est encore identique à celle de la Fig. 1, mais, le poids constant correspondant au bioxyde de titane ne se manifeste qu'à 500°.

d. *Précipitation par le tannin.* D'après le mode opératoire de SHEMYAKIN[4] nous arrivons à un mélange qu'il faut porter à 600° (Fig. 2) pour obtenir le palier horizontal relatif à l'oxyde TiO_2. A 125°, où l'on voit une inflexion à tangente oblique dans la courbe, le précipité sec pèse environ 12 fois plus que l'oxyde résiduel.



Courbes de pyrolyse des dérivés du titane:
Fig. 1. Hydroxyde par l'ammoniaque; Fig. 2. Hydroxyde par le tannin; Fig. 3. Iodate; Fig. 4. Sélénite; Fig. 5. Phosphate; Fig. 6. Cupferronate; Fig. 7. Oxinate

B. IODATE

Dans le procédé de BEANS ET MOSSMAN[5], l'iodate de potassium ajouté à un sel de titane tétravalent produit un précipité de formule $(IO_3)_4Ti, 3IO_3K$ que l'on réduit ensuite par le gaz sulfureux. Il était intéressant de savoir si ce précipité, en raison de son poids moléculaire élevé et de sa grande insolubilité, pouvait se prêter à une gravimétrie directe, ce qui, à notre connaissance, n'avait pas encore été signalé. La courbe tracée (Fig. 3) montre, après départ d'humidité, un palier horizontal s'étendant de 138° à 295° et s'accordant avec la formule précédente. Ce palier peut servir au dosage automatique du titane. La destruction de l'iodate double se montre assez compliquée et conduit au-dessus de 860° à un mélange d'oxydes de titane et de potassium de "poids moléculaire approché" 296 relativement à une molécule TiO_2.

C. SÉLÉNITE

Le produit de formule approximative $SeO_2.TiO_2.H_2O$ qui apparaît, d'après R. **Berg et M. Teitelbaum**[6] en traitant un sel de titane tétravalent par l'acide sélénieux, se détruit sous l'action de la chaleur en laissant un résidu de bioxyde de titane (Fig. 4) au-dessus de 880°. La méthode paraît peu intéressante à divers égards et le dégagement de composés séléniés n'est pas sans danger.

D. PHOSPHATE

La technique suivie pour obtenir ce précipité est due à **Jamieson et Wrenshall**[8] qui conseillent de "calciner à la plus haute température possible". La courbe tracée (Fig. 5) laisse apparaître le départ d'eau rapide jusqu'à 89°, plus lent de 89° à 345°, extrêmement lent de 345° à 400–410° (la courbe est presque horizontale dans cet intervalle et le pointé exact est impossible). A partir de 400°, le phosphate PO_4Ti est obtenu suivant un palier bien horizontal. Le facteur d'analyse est 0.335. La formule $P_2O_9Ti_2$ donnée autrefois par **Etterle**[7] convient mieux du point de vue de la valence que PO_4Ti, mais, le facteur analytique 0.317 est moins correct. La méthode au phosphate ne s'impose pas comme procédé gravimétrique, mais, peut présenter de l'intérêt pour les séparations.

E. CUPFERRONATE

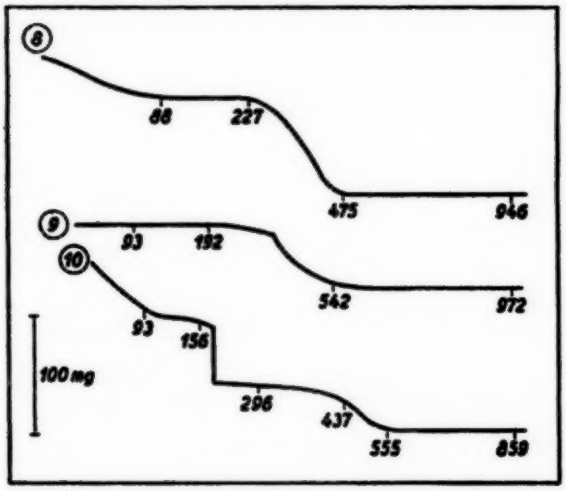
Précipité suivant le travail de **Bellucci et Grassi**[9], ce cupferronate n'est pas stable, suivant la règle, à l'état anhydre. Il est détruit complètement à 643° (Fig. 6), température à laquelle commence le palier du bioxyde de titane.

F. OXINATE

L'oxinate est précipité en milieu légèrement ammoniacal, d'après **Ishibashi et Shinagawa**[10] et présente une courbe de thermolyse (Fig. 7) décroissante jusqu'à 718°; après quoi, on observe l'apparition du palier horizontal relatif au bioxyde de titane. La formule complexe $(C_9H_6ON)_2$ TiO serait observable à 115°, d'après le poids du résidu, mais, il n'y a pas de palier en cet endroit, de sorte que le dosage pondéral ne peut être qu'approximatif. Il vaut mieux terminer par la volumétrie au bromure-bromate ou adopter l'une des deux gravimétries suivantes.

G. DICHLORO-5.7 OXINATE

Ce précipité est formé d'après la méthode de W. FRESENIUS[11] qui préconise l'intervalle 120–140° C tandis qu'ISHIMARU[15] indique le domaine 142–169°. Ces deux auteurs ont raison et même, en examinant la courbe de thermolyse (Fig. 8), on voit que le palier correspondant à la formule $TiO(C_9H_4Cl_2ON)_2$ s'étend de 105° à 195°. Nous proposons ce palier pour le dosage automatique du titane. Après destruction du complexe, on peut observer la production d'oxyde TiO_2 à partir de 480°.



Courbes de pyrolyse des dérivés du titane:
Fig. 8. Dichloro-5.7 oxinate; Fig. 9. Dibromo-5.7 oxinate; Fig. 10. *p*-Hydroxyphénylarsinate

H. DIBROMO-5.7 OXINATE

Le dibromo-5.7 oxinate que nous avons préparé d'après BERG ET KÜSTENMACHER[12] répond à la formule $TiO(C_9H_4Br_2ON)_2$ et donne la courbe de thermolyse de la Fig. 9 qui présente un palier horizontal s'étendant nettement jusqu'à 160°; on peut sécher jusqu'à 192° en ne perdant qu'une quantité inférieure à ½ mg sur 65 mg. Ces auteurs avaient proposé 140–150°, tandis qu'ISHIMARU[15] trouve le procédé peu recommandable avec un palier s'étendant seulement de 116 à117°. On peut même placer le produit dans le dessiccateur, à froid; il se sèche très rapidement. Nous proposons le palier horizontal de ce corps pour le dosage automatique du titane. Le bioxyde apparaît dès 609°.

Bibliographie p. 185.

I. *p*-HYDROXYPHÉNYLARSINATE

Préparé suivant SIMPSON ET CHANDLEE[13], ce dérivé ne paraît pas posséder de formule rigoureuse; sa courbe de thermolyse (Fig. 10) ne montre d'ailleurs pas de palier de corps anhydre. Après une explosion à 138° où la plus grande partie de l'arsenic se dégage, le carbone brûle jusqu'à 555° où commence le palier du bioxyde de titane. Il s'agit là d'une méthode de séparation, peu intéressante pour la gravimétrie proprement dite.

Le tableau suivant donne un aperçu des réactifs du titane avec les températures auxquelles il faut maintenir les précipités ou leur produit de destruction. Les astérisques indiquent les formes de dosage automatique que nous avons mises au point.

Réactif précipitant	Forme de pesée	Limites de température
Ammoniaque	TiO_2	> 350°
Ammoniac	TiO_2	> 330°
Carbonate de guanidinium	TiO_2	> 500°
Tannin	TiO_2	> 600°
*Iodate de potassium	$(IO_3)_4Ti.3\,IO_3K$	138–295°
Acide sélénieux	TiO_2	> 880°
Phosphate disodique	PO_4Ti	> 400°
Cupferron	TiO_2	> 643°
Oxine	TiO_2	> 718°
*Dichloro-5.7 oxine	$(C_9H_4Cl_2ON)_2.TiO$	105–195°
*Dichloro-5.7 oxine	TiO_2	> 480°
*Dibromo-5.7 oxine	$(C_9H_4Br_2ON)_2TiO$	< 160°
*Dibromo-5.7 oxine	TiO_2	> 609°
Acide *p*-hydroxyphénylarsinique	TiO_2	> 555°

RÉSUMÉ

Les auteurs ont étudié à l'aide de la thermobalance de CHEVENARD, le comportement sous l'action de la chaleur des précipités servant à doser le *titane*. Ils étudient la précipitation par l'ammoniac suivant TROMBE et donnent trois procédés pour le dosage automatique du titane à l'aide de l'iodate, de la dichloro- et de la dibromo-5.7-oxine.

SUMMARY

The effect of heat on the precipitates serving for the gravimetric determination of titanium has been studied with the help of the CHEVENARD thermobalance. The precipitation by ammonia according to TROMBE was investigated and three methods given for the automatic determination of titanium with iodate, dichloro- and dibromo-5.7-oxine respectively.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Verfasser untersuchen mit Hilfe der Thermowage von CHEVENARD den Einfluss der Wärme auf die zur Bestimmung des Titans dienenden Niederschläge. Weiters wird die Fällung mit Ammoniakgas nach TROMBE untersucht und drei automatische Bestimmungsmethoden des Titans, nämlich mit Jodat, mit Dichloro- und mit Dibromo-5.7-oxin angegeben.

Bibliographie p. 185.

BIBLIOGRAPHIE

[1] K. BORNEMANN ET H. SCHIRMEISTER, *Z. anal. Chem.*, 51 (1912) 499.
[2] F. TROMBE, *Compt. rend.*, 215 (1942) 539; 216 (1943) 888; 225 (1947) 1156.
[3] A. JILEK ET J. KOT'A, *Collect Czech. Chem. Commun.*, 4 (1932) 72.
[4] F. M. SHEMYAKIN, *Zavodskaya Lab.*, 3 (1934) 986; *C. A.*, 29 (1935) 2880.
[5] H. T. BEANS ET D. R. MOSSMAN, *J. Am. Chem. Soc.*, 54 (1932) 1905.
[6] R. BERG ET M. TEITELBAUM, *Z. anorg. Chem.*, 189 (1930) 101.
[7] G. H. ETTERLE Jr, *Chemist-Analyst*, 27 (1918) 10.
[8] G. S. JAMIESON ET R. WRENSHALL, *Ind. Eng. Chem.*, 6 (1914) 203.
[9] I. BELLUCCI, L. GRASSI, *Atti accad. naz. Lincei*, 22 (1913) 30; *Chem. Zentr.*, 1913 I, 962.
[10] M. ISHIBASHI ET M. SHINAGAWA, *J. Chem. Soc. Japan*, 59 (1938) 1027; *C. A.*, 32 (1938) 8298.
[11] W. FRESENIUS, *Z. anal. Chem.*, 96 (1934) 433.
[12] R. BERG ET H. KÜSTENMACHER, *Emich Festschrift* (1930) 26.
[13] C. T. SIMPSON ET G. C. CHANDLEE, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 10 (1938) 642.
[14] R. BERG, *Z. anorg. Chem.*, 204 (1932) 208.
[15] S. ISHIMARU, *J. Chem. Soc. Japan*, 55 (1934) 201.

Reçu le 18 juin 1949

SUR LA THERMOGRAVIMÉTRIE DES PRÉCIPITÉS ANALYTIQUES

XXXIV. DOSAGE DU GERMANIUM*

par

MME THÉRÈSE DUPUIS ET CLÉMENT DUVAL

Laboratoire de Chimie B, Sorbonne, Paris (France)

Nous avons étudié la thermolyse des divers précipités servant à doser le germanium:

A le sulfure
B le germanate de magnésium
C le tannate
D le germano-oxalate de β-naphtoquinoléinium
E les germanomolybdates avec a) l'hexaméthylène tétramine; b) avec la pyridine, c) avec la cinchonine; d) avec l'oxine.

Seul, ce dernier précipité peut convenir pour le dosage automatique du germanium.

A. SULFURE

La précipitation en sulfure S_2Ge est effectuée conformément à C. WINKLER[1], E. B. JOHNSON ET L. M. DENNIS[2], W. GEILMAN ET K. BRÜNGER[3]. Cette méthode donne un peu de soufre précipité qui brûle et se volatilise jusqu'à 410°, tandis que le sulfure perd du poids en se convertissant en bioxyde O_2Ge, comme le montre la courbe de la Fig. 1. Le poids de cet oxyde reste constant de 410 à 946°, limite de notre expérience.

La précipitation avec l'hydrogène sulfuré et le sulfure de potassium d'après WILLARD ET ZUEHLKE[4] n'a pas été essayée, puisque l'on termine l'opération par une volumétrie.

B. GERMANATE DE MAGNÉSIUM

Le dosage sous forme d'orthogermanate de magnésium, suivant J. H. MÜLLER[5] n'est pas entièrement satisfaisant d'après G. R. DAVIES ET G. MORGAN[6] car le précipité retient de la magnésie. La courbe de la Fig. 2 relative à ce précipité montre, après départ d'eau de mouillage, une brisure brusque vers 60°. L'eau adsorbée (ou combinée à la magnésie?) part lentement jusqu'à 280°. De cette température à 814°, on observe un poids rigoureusement constant.

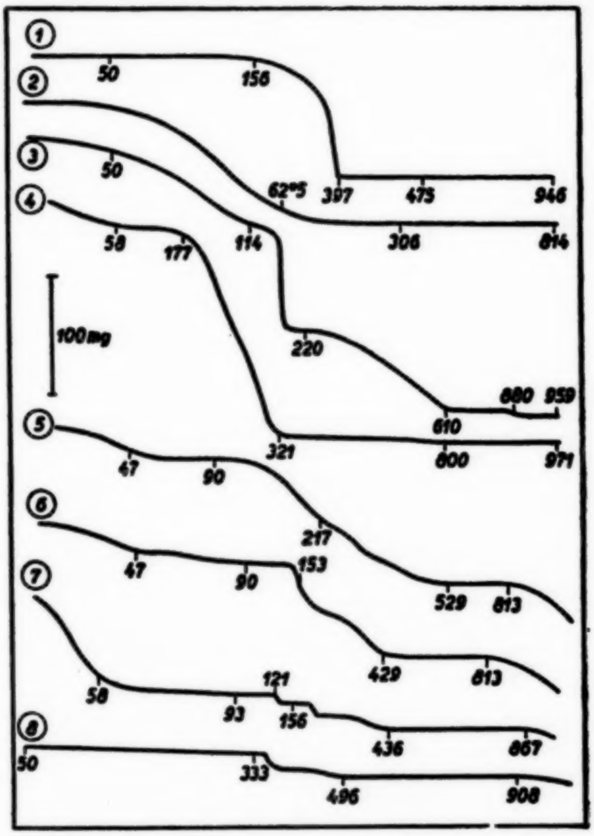
---

* Pour XXXIII, voir T. DUPUIS ET C. DUVAL, *Anal. Chim. Acta*, 4 (1950) 180.

Bibliographie p. 189.

C. PRÉCIPITATION PAR LE TANNIN

La méthode au tannin, inventée par SCHOELLER[8] et mise au point par HOLNESS[7] est réputée excellente par DAVIES ET MORGAN[6] dans leur étude critique. Nous avons suivi le mémoire d'HOLNESS. La courbe enregistrée (Fig. 3) est décroissante jusqu'à 900°. Jusqu'à 114°, l'eau adsorbée s'échappe. De 114 à 180°, le tannin se détruit. A partir de 180° le charbon brûle progressivement. Il faudra porter le creuset entre 900 et 950° pour obtenir des nombres bien constants pour O_2Ge.



Courbes de pyrolyse des dérivés du germanium:
Fig. 1. Sulfure; Fig. 2. Germanate de magnésium; Fig. 3. Hydroxyde par le tannin; Fig. 4. Germano-oxalate de β-naphtoquinoléinium; Fig. 5. Germanomolybdate d'hexaméthylène tétramine; Fig. 6. id. de pyridine; Fig. 7. id. de cinchonine; Fig. 8. id. d'oxide

Bibliographie p. 189.

D. GERMANO-OXALATE DE β-NAPHTOQUINOLÉINIUM

La précipitation a lieu suivant les données de Willard et Zuehlke[4]. La courbe tracée (Fig. 4) s'infléchit entre 103 et 120°, ce qui correspond sans doute à l'apparition du précipité anhydre, auquel il est difficile cependant de donner une forme simple s'accordant avec le poids moléculaire calculé relativement à un seul groupement $Ge(C_2O_4)_3$. La destruction de la molécule organique a lieu brusquement entre 177 et 321°; le charbon résiduel brûle lentement jusqu'à 800°; au-dessus de cette température, reste l'oxyde O_2Ge. Il faut insister sur le fait que cette méthode exige un réactif qui, ainsi que ses produits de destruction, dégage une odeur particulièrement tenace et désagréable et qui est très dangereux pour la santé (maux de tête, saignements de nez, etc).

E. GERMANOMOLYBDATES

a. *Avec l'hexaméthylène tétramine.* Nous avons voulu généraliser au germanium, la méthode de dosage mise au point par l'un de nous[9] pour le dosage du silicium, c'est-à-dire la précipitation de la liqueur d'acide germanomolybdique tamponnée à p_H 3, en se servant d'une solution aqueuse à 10% d'hexaméthylène tétramine. Si l'on examine la courbe tracée (Fig. 5) avec le précipité obtenu, on observe un palier horizontal s'étendant de 70° à 90° et qui correspond à un mélange de germanomolybdate surchargé de base organique. Le palier horizontal allant de 440 à 813°, correspond au mélange $GeO_2.12MoO_3$, avec le poids moléculaire 1832; c'est la seule partie certaine du graphique. Au-dessus de 813°, l'anhydride molybdique se sublime rapidement. La méthode est moins recommandable que le procédé à l'oxine.

b. *Avec la pyridine.* Le mode opératoire suivi est celui de Geilman et Brünger[3] qui donnent 0.0326 pour facteur analytique du germanium et de Illingworth et Keggin[10] qui fournissent 0.0333. La courbe tracée avec ce germanomolybdate (Fig. 6) n'offre comme palier horizontal que la région 429–813° qui correspond à la somme $GeO_2 + 12MoO_3$. A 160° où Geilman et Brünger indiquent de sécher le précipité, la courbe présente une descente particulièrement rapide et les résultats obtenus ne peuvent être qu'approximatifs.

c. *Avec la cinchonine.* Nous avons répété le mode opératoire de Davies et Morgan[6] qui prétendent arriver à un précipité de formule $[Ge(Mo_{12}O_{40})]H_4 (C_{19}H_{22}ON_2)_4$. Nous avons enregistré une courbe correspondant à 2 mg de métal (Fig. 7) et une autre, non représentée, satisfaisant à 9 mg, car les auteurs ci-dessus indiquent qu'au-dessus de 5 mg, le procédé donne des résultats faibles. Nous sommes obligés de reconnaître que les précipités formés dans ce cas ne donnent pas de courbes reproductibles. Si l'on obtient un vague palier entre 93 et 121° (Fig. 7), il ne correspond pas à la formule ci-dessus ni d'ailleurs à la formule plus rationnelle $[Ge(Mo_2O_7)_6]H_4(C_{19}H_{22}ON_2)_4$. Le palier apparu entre 450° et 900° ne correspond

Bibliographie p. 189.

pas au mélange habituel $GeO_2 + 12MoO_3$. Il est surchargé en molybdène. Nous ne recommandons donc pas ce procédé de dosage du germanium.

d. *Avec l'oxine.* Le précipité de germanomolybdate d'oxinium $GeO_2 \cdot 12MoO_3 \cdot (C_9H_7ON)_4$ formé d'après ALIMARIN ET ALEKSEEVA[11] n'a rigoureusement cette formule qu'entre 50° et 115° (Fig. 8). Le résidu $GeO_2 + 12MoO_3$ est stable de 496 à 920°. Les deux paliers correspondants peuvent convenir au dosage automatique du germanium, le premier étant, évidemment, le plus intéressant. Les auteurs ci-dessus conseillent de sécher à 110°; quoique de 93 à 343°, la courbe soit presque une horizontale, on aura les résultats les plus précis au-dessous de 115°.

RÉSUMÉ

Les auteurs ont étudié huit précipités proposés pour le dosage gravimétrique du germanium. De leur étude critique, il résulte que les meilleures méthodes sont celles au sulfure, au tannin et à l'oxine. Ce dernier réactif permet d'effectuer le dosage automatique du germanium (palier de 50° à 115°).

SUMMARY

Eight precipitates proposed for the gravimetric determination of germanium have been studied. It results from this critical examination that the best methods make use of sulfide, tannin and oxine. This last reagent permits the automatic determination of germanium (plateau from 50° to 115°).

ZUSAMMENFASSUNG

Die Verfasser untersuchen acht für die gravimetrische Bestimmung von Germanium vorgeschlagene Niederschläge. Aus dieser kritischen Untersuchung geht hervor dass die besten Methoden die Sulfid-, die Tannin- und die Oxinmethode sind. Mit diesem letzteren Reagens kann man auch Germanium automatisch bestimmen (Stufe von 50° bis 115°).

BIBLIOGRAPHIE

[1] C. WINKLER, *J. prakt. Chem.*, 34 (1886) 177; *Z. anal. Chem.*, 26 (1887) 363.
[2] E. B. JOHNSON ET L. M. DENNIS, *J. Am. Chem. Soc.*, 47 (1925) 790
[3] W. GEILMAN ET K. BRÜNGER, *Z. anorg. Chem.*, 196 (1931) 312.
[4] H. H. WILLARD, C. W. ZUEHLKE, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 16 (1944) 322.
[5] J. H. MÜLLER, *J. Am. Chem. Soc.*, 44 (1922) 2496.
[6] G. R. DAVIES ET G. MORGAN, *Analyst*, 63 (1938) 388.
[7] H. HOLNESS, *Anal. Chim. Acta*, 2 (1948) 254.
[8] W. R. SCHOELLER, *Analyst*, 57 (1932) 57 et 66 (1936) 589.
[9] CL. DUVAL, *Compt. rend.*, 218 (1944) 119 et 198; *Anal. Chim. Acta*, 1 (1947) 33.
[10] J. W. ILLINGWORTH ET J. F. KEGGIN, *J. Chem. Soc.*, (1935) 575.
[11] I. P. ALIMARIN ET O. A. ALEKSEEVA, *J. applied Chem. U.R.S.S.*, 12 (1939) 1900; *C. A.*, 34 (1940) 5623 et 7777.

Reçu le 18 juin 1949

SUR LA THERMOGRAVIMÉTRIE DES PRÉCIPITÉS ANALYTIQUES

XXXV. DOSAGE DU CADMIUM*

par

CLÉMENT DUVAL

Laboratoire de Chimie B, Sorbonne, Paris, (France)

Le dosage pondéral du cadmium est un de ceux qui ont le plus profité de l'introduction récente des réactifs organiques modernes avec lesquels il donne de sels simples ou complexes et des complexes internes. Au cours de cette étude, j'ai dû laisser de côté, la précipitation par le mélange iodure d'allyle-hexaméthylène tétramine due à EVRARD[1]; d'autres que moi[2, 3] l'ont d'ailleurs déjà critiquée pour son caractère non quantitatif et par le fait que le précipité occlut beaucoup d'impuretés. La précipitation en cobalticyanure, par EVANS ET HIGGS[4] est surtout un procédé de séparation, les auteurs terminant la gravimétrie en pesant le sulfate; il en est de même de la méthode de PASS ET WARD[5] avec la β-naphtoquinoléine que l'on termine par une volumétrie à l'iode.

La présente étude thermogravimétrique s'est alors cantonnée chez les précipités suivants en recherchant, comme d'habitude, celles de ces méthodes qui peuvent servir pour l'analyse automatique:

A Hydroxyde
B Sulfure
C Sulfate
D Iodure de cadmium-dihydrazine
E Phosphate
F Carbonate
G Molybdate
H Chlorure de cadmium-dipyridine
I Thiocyanate de cadmium-dipyridine
J Hexacyanoferrate de cadmium-tétramine
K Triiodomercurate de cadmium-tétramine
L Tétraiodocadmiate de cuivre-diéthylènediamine
M Tétrabromocadmiate de brucinium
N Reineckate de cadmium-dithio-urée

---

* Pour XXXIV, voir T. DUPUIS ET C. DUVAL, *Anal. Chim. Acta*, 4 (1950) 186.

Bibliographie p. 200.

O	Oxalate
P	Benzidinate
Q	Anthranilate
R	Oxinate
S	Quinoléine-carboxylate-8
T	Quinaldinate
U	Complexe avec le mercaptobenzothiazole
V	Complexe avec le mercaptobenzimidazole.

A. HYDROXYDE

Le précipité blanc d'hydroxyde $(HO)_2$ Cd formé à l'aide de chlorure de cadmium et de potasse, offre un palier parfaitement horizontal allant de 89 à 170° (Fig. 1) et convenable pour le dosage automatique. La déshydratation est achevée à 371° et l'oxyde OCd reste stable jusqu'à 880°. Sa dissociation est déjà importante à 950°.

B. SULFURE

Le sulfure jaune SCd peut être précipité avec l'hydrogène sulfuré, un sulfure ou un thiosulfate. Alors que WINKLER[6] indique de sécher à 130°, que SARUGI[7] recommande 100°, on peut dire que ces températures dépendent de l'agent précipitant, et, par suite, des impuretés retenues. La courbe de la Fig. 2 indique que le poids constant n'est atteint qu'entre 218° et 420°; cependant, on ne peut profiter de ce palier pour le dosage automatique en raison de la lenteur de la formation du précipité et de son lavage. On voit aussi sur cette courbe que la transformation en sulfate commence à 420° et qu'elle passe par un maximum vers 474°, contrariée par la volatilité du sulfure et son oxydation partielle. A 946°, le mélange résiduel est formé d'oxyde, de sulfure et de sulfate de cadmium.

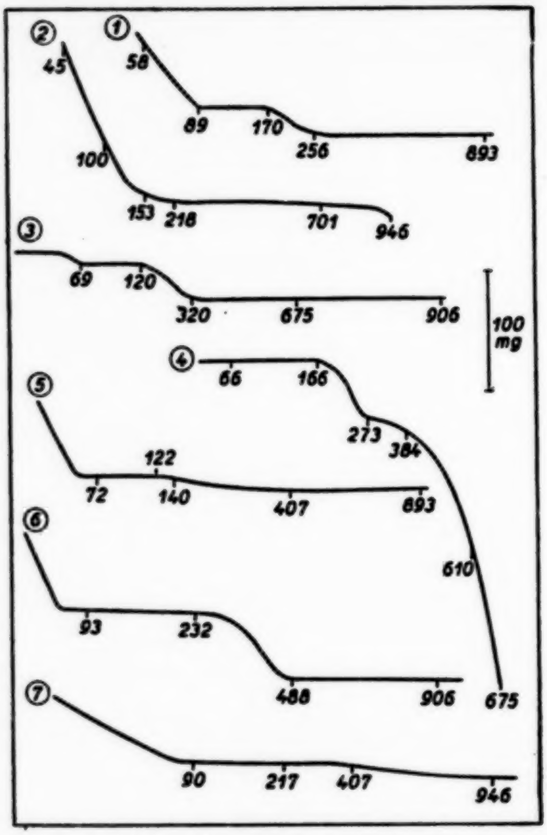
L'évolution du précipité de sulfure de cadmium n'est donc pas simple.

C. SULFATE

Le sulfate SO_4Cd. 8/3H_2O commence à se déshydrater vers 40°; à 69°, il se transforme en monohydrate $SO_4Cd.H_2O$ qui se maintient intact jusqu'à 120° (Fig. 3). Le palier bien horizontal de ce monohydrate peut convenir pour le dosage automatique. A 320°, la déshydratation est totalement terminée et le sulfate anhydre se conserve intact jusqu'à 906°. On n'observe pas la production de sulfate basique vers 700° ou à 827° comme il a été annoncé (différence avec le sulfate de cuivre).

D. IODURE DE CADMIUM-DIHYDRAZINE

Corps blanc, précipitant et se filtrant très bien, préparé suivant A. JILEK ET B. KOHUT[8], cet iodure a donné lieu à la courbe de thermolyse de la Fig. 4. Le complexe $I_2[Cd(N_2H_4)_2]$ est stable jusqu'à 166°; après quoi, il perd intégralement son hydrazine jusqu'à 273°; l'iodure de cadmium résultant n'est pas stable; il se dissocie aussitôt lui-même et, à 675°, il reste l'oxyde de cadmium encore souillé de particules d'iode. Cette excellente méthode de dosage, bien quantitative, très maniable, est proposée pour le dosage automatique; il suffit d'enregistrer au voisinage de 110°, température qu'avaient d'ailleurs choisie les auteurs.



Courbes de pyrolyse des dérivés du cadmium:
Fig. 1. Hydroxyde; Fig. 2. Sulfure; Fig. 3. Sulfate; Fig. 4. Iodure de cadmium-dihydrazine; Fig. 5. Phosphate ammoniaco-cadmique; Fig. 6. Carbonate; Fig. 7. Molybdate

E. PHOSPHATE AMMONIACO-CADMIQUE

La méthode bien connue de CARNOT a été conduite suivant les données de WINKLER[9] et de DICK[10]. La courbe tracée (Fig. 5) montre que le monohydrate est parfaitement stable à 100–103° où l'on a proposé de sécher; il se conserve même intact jusqu'à 122°; le palier horizontal correspondant convient pour le dosage automatique. La dissociation n'est pas nette. Comme dans le cas du magnésium et du manganèse, l'eau et l'ammoniac partent simultanément. A 581°, on peut considérer que la transformation en pyrophosphate est totale; après quoi, on

Bibliographie p. 200.

observe de petites variations de poids, en plus ou en moins, ne dépassant pas 1/150; la pesée après séchage à basse température est préférable à tous les points de vue.

F. CARBONATE

Le mode opératoire suivi est celui de WENDEHORST[11] qui donne un carbonate sec dès 75° (Fig. 6), mais non stable; son poids décroît jusque vers 488°; il est inutile de chauffer l'oxyde produit à 1000° car on risque d'avoir des pertes par volatilisation; la température de 500° est bien suffisante pour ce dosage, d'ailleurs peu intéressant.

G. MOLYBDATE

Anhydre dès 82°, le molybdate MoO_4Cd garde un poids constant jusqu'à 250° (Fig. 7), température à laquelle il commence à brunir et à perdre du poids. Le résidu entre 893° et 946° correspond à peu près à la somme $MoO_2.CdO$. Il y a donc eu perte d'un atome d'oxygène par molécule MoO_4Cd. Le dosage automatique peut convenir en se servant du palier allant de 82 à 250°.

H. CHLORURE DE CADMIUM-DIPYRIDINE

Cette méthode qui est l'une des meilleures pour le dosage du cadmium résulte des techniques de MALATESTA ET GERMAIN[12] ou de KRAGEN[13]. Le complexe $Cl_2Cd(C_5H_5N)_2$ est stable jusqu'à 70° (Fig. 8); il se dégage alors rigoureusement une molécule de pyridine jusqu'à 107°. De 107 à 177°, on observe un nouveau palier horizontal-correspondant à $Cl_2Cd(C_5H_5N)$; puis, il s'échappe une dernière molécule de pyridine jusqu'à 270°. Le palier horizontal du chlorure de cadmium se maintient ensuite jusqu'à 610°. La méthode convient extraordinairement bien pour le dosage automatique du cadmium.

I. THIOCYANATE DE CADMIUM-DIPYRIDINE

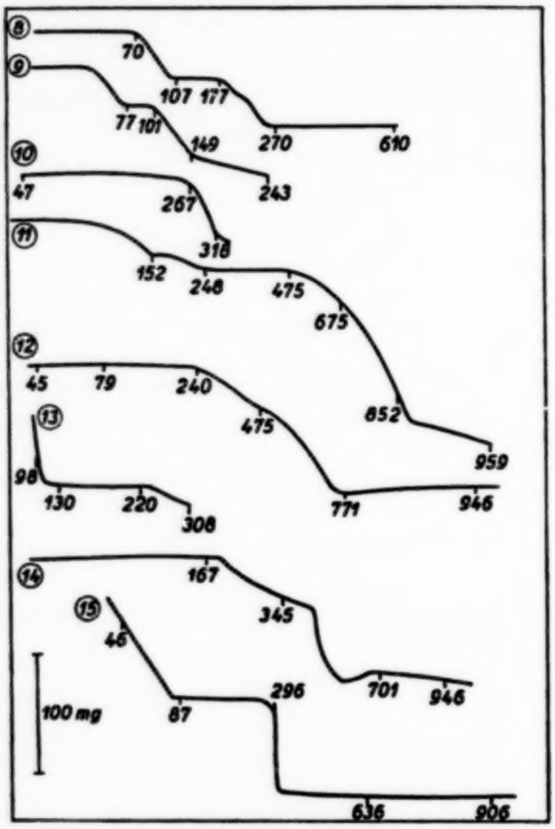
Moins intéressant que le précédent, ce complexe de formule $(SCN)_2Cd(C_5H_5N)_2$ étudié par SPACU ET DICK[14], puis par VORNWEG[15], est à peine stable à la température ordinaire et se décompose nettement dès 30°. Entre 27° et 77° (Fig. 9), une seule molécule de pyridine s'est dégagée; il reste donc entre 77° et 101°, le complexe $(SCN)_2Cd(C_5H_5N)$ dont le palier horizontal peut servir pour le dosage automatique du cadmium. A 149°, l'autre molécule de pyridine est évacuée et la dissociation se poursuit rapidement.

J. HEXACYANOFERRATE DE CADMIUM-TÉTRAMINE

La précipitation du complexe effectuée à partir du chlorure de cadmium suivant le processus de G. LUFF[34] donne un produit très insoluble, facile à filtrer, que cet

Bibliographie p. 200.

auteur conseille de sécher à 100–110°. Le graphique enregistré (Fig. 10) montre que le complexe est stable jusqu'à 127°; il perd lentement du poids jusqu'au voisinage de 267°; alors, la décomposition s'accélère; le cyanogène se dégage violemment jusqu'à 430°; le résidu apparaît comme un mélange d'oxydes de fer et de cadmium.



Courbes de pyrolyse des dérivés du cadmium:
Fig. 8. Chlorure de cadmium-dipyridine; Fig. 9. Thiocyanate de cadmium-dipyridine; Fig. 10. Hexacyanoferrate de cadmium-tétramine; Fig. 11. Triiodomercurate de cadmium-tétramine; Fig. 12. Tétraiodocadmiate de cuivre-diéthylènediamine; Fig. 13. Tétrabromocadmiate de brucinium; Fig. 14. Reineckate de cadmium-dithio-urée; Fig. 15. Oxalate

K. TRIIODOMERCURATE DE CADMIUM-TÉTRAMINE

D'après TAURINŠ[17], le complexe formulé $(HgI_3)_2[Cd(NH_3)_4]$ précipite remarquablement bien et se sèche facilement avec l'alcool et l'éther. L'auteur recommande de maintenir ce précipité dans un dessicateur à vide; en fait, il n'est stable que jusqu'à 69° (Fig. 11) où la décomposition commence brusquement. A 959°, le creuset est vidé; on ne peut rien dire de net sur la dissociation du complexe; deux paliers allant respectivement de 152 à 162° et de 248 à 475° ne correspondent pas à des corps définis.

Bibliographie p. 200.

L. TÉTRAIODOCADMIATE DE CUIVRE-DIÉTHYLÈNEDIAMINE

Ce complexe de formule $[CdI_4][CuEn_2]$ se prépare très bien suivant la technique de G. Spacu et G. Suciu[18]; il se filtre, se lave et se sèche très bien; il est également stable. Sa courbe de thermolyse (Fig. 12) n'accuse aucune variation de poids jusqu'à 79°, puis, l'on constate une légère augmentation jusqu'à 173° (1 mg sur 112 mg). A partir de 240°, le complexe se désagrège; le métal résiduel formé à 771° se réoxyde lentement et à 950°, on arrive à l'oxyde OCd. En conclusion on peut sécher ce corps dans le dessicateur comme le proposent les auteurs ou le maintenir dans une étuve au-dessous de 79°.

M. TÉTRABROMOCADMIATE DE BRUCINIUM

La méthode de Meurice[19] reprise par Nikitina[20] conduit au complexe de formule $[CdBr_4][(CH_3O)_2C_{21}H_{21}O_2N_2]_2$, précipité qui se filtre et se lave vraiment très bien. Le palier que présente la courbe (Fig. 13) entre 120 et 250° convient très bien pour le dosage automatique. Ces températures sont conformes à celles indiquées par Meurice pour cette excellente méthode. Facteur 0.092 pour le cadmium.

N. REINECKATE DE CADMIUM-DITHIO-URÉE

Le complexe rose pâle de formule $[Cr(SCN)_4(NH_3)_2][Cd(CSN_2H_4)_2]$, préparé suivant C. Mahr et C. Mahr et H. Ohle[21] se filtre bien, immédiatement après la précipitation, ne colle pas aux parois des vases et fournit un palier horizontal s'étendant jusqu'à 167° et convenable, à tous points de vue, pour le dosage automatique du cadmium (Fig. 14).

La suite de la courbe s'interprète plus difficilement puisqu'elle comprend la destruction de la matière organique et la réoxydation des deux métaux associés. Le résidu du creuset à 946° correspond à un mélange de chromite et d'oxyde de cadmium.

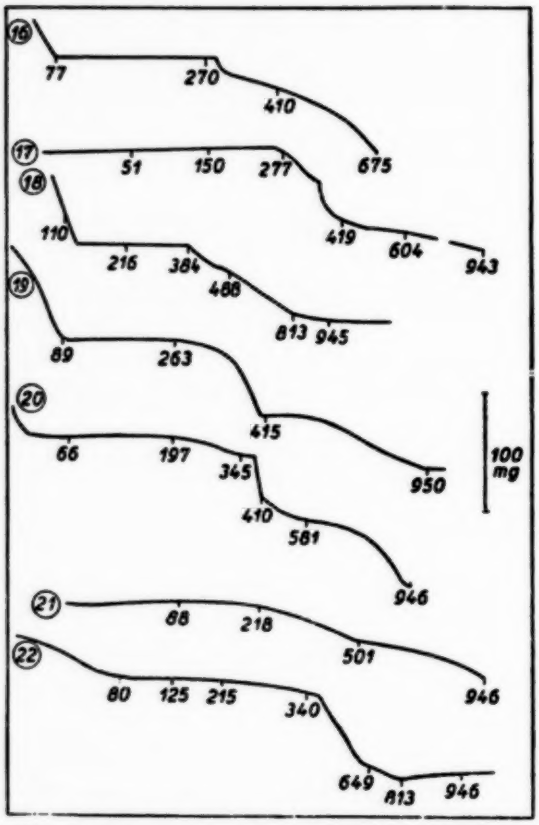
O. OXALATE

L'oxalate $C_2O_4Cd.3H_2O$ donne rigoureusement l'oxyde OCd par calcination; préparé suivant Dick[16] mais, sans l'emploi de pulpe de papier, il fournit cet oxyde seulement au-dessus de 771° (Fig. 15). L'oxalate trihydraté, l'oxalate anhydre, le carbonate ne sont pas marqués sur la courbe; toutefois, après départ d'oxyde de carbone et de gaz carbonique, à 296°, on arrive à un palier horizontal s'étendant jusqu'à 675°, attribuable à un mélange d'oxyde et d'une faible quantité d'un carbonate basique. L'ensemble dans le cas de la figure 15 pèse 138.2 mg au lieu de 136.18 mg (calculé); ce dernier poids n'est atteint qu'au-delà de 771°.

Bibliographie p. 200.

P. COMPLEXE AVEC LA BENZIDINE

Le précipité blanc formé d'après **Barcelo**[22], **Heller et Machek**[23] et de formule $SO_4[Cd(NH_2-C_6H_4-C_6H_4-NH_2)_2]$ est très difficile à filtrer même sur creuset de verre N°4; il n'est pas tout à fait quantitatif. Comme le montre la Fig. 16, il est stable de 77° à 270°.



Courbes de pyrolyse des dérivés du cadmium:

Fig. 16. Complexe avec la benzidine; Fig. 17. Anthranilate; Fig. 18. Oxinate; Fig. 19. Quinoléine-carboxylate-8; Fig. 20. Quinaldate; Fig. 21. Complexe avec le mercaptobenzothiazole; Fig. 22. Complexe avec le mercaptobenzimidazole

Q. ANTHRANILATE

L'anthranilate est préparé suivant les indications de P. **Wenger et** E. **Masset**[24] (voir aussi H. **Funk**[25]). La température indiquée de 105–110° est correcte pour le séchage. Remarquons que la courbe de thermolyse (Fig. 17) commence par monter très lentement jusqu'à 222° où s'amorce la décomposition. Le gain est faible comme l'accuse le tableau relatif à 118.25 mg d'anthranilate sec:

51°	87°	150°	222°
0.6	0.9	1.8	2.0 mg

En raison de la facilité avec laquelle les paillettes d'anthranilate de cadmium se sèchent, surtout après lavage avec l'éthanol, il est plutôt recommandé de les maintenir dans un dessicateur au-dessous de 40° avant pesée.

R. OXINATE

L'oxinate de cadmium est l'un des plus robustes, sinon le plus stable de tous les oxinates connus puisqu'il ne commence à se décomposer et à se sublimer qu'au-dessus de 384°. Le creuset est vidé au-dessus de 950°. De 100 à 384°, il a un comportement bizarre déjà remarqué par les auteurs qui l'ont proposé: R. BERG[26], P. WENGER, C. CIMERMAN, M. WYSZEWIANSKA[27], en microanalyse. Vers 130°, un changement brusque dans sa courbe de perte de poids pourrait faire croire qu'il est complètement anhydre. La courbe de la Fig. 18 construite avec un poids d'oxinate sec de 65.00 mg montre que le poids constant pour celui-ci n'est atteint qu'à 280°. A 130°, il doit encore partir 2 mg d'eau et d'oxine énergiquement retenues. Il faut donc effectuer le séchage entre 280 et 384° pour obtenir le poids rigoureux.

S. QUINOLÉINE-CARBOXYLATE-8

(*en collaboration avec* M. A. K. MAJUMDAR, *Calcutta, India*)

Le précipité de formule $(C_{10}H_6O_2N)_2Cd$ a été préparé suivant la méthode de l'un de nous (A. K. MAJUMDAR)[28]. La courbe de thermolyse (Fig. 19) du précipité blanc, volumineux, obtenu, montre un rapide départ d'eau retenue au cours de la préparation, jusqu'à 89°. Alors commence un palier bien horizontal satisfaisant à la formule ci-dessus et s'étendant de 89° à 263°, palier que nous proposons pour le dosage automatique du cadmium. La destruction de la matière organique est alors assez vive vers 400° où il ne reste plus guère que du charbon et de l'oxyde de cadmium. Le résidu à 950° est constitué par du cadmium métallique avec un peu d'oxyde.

T. QUINALDINATE

La précipitation et le dosage du cadmium suivant cette excellente méthode due à RÂY ET BOSE[29], à MAJUMDAR[30], donne un complexe de formule $(C_{10}H_8ON)_2$ Cd qui peut se filtrer au bout de 5 minutes sur creuset de verre N°4; il ne colle pas aux parois des vases, peut se laver avec l'alcool et l'éther et convient très bien pour notre dosage automatique. La courbe de pyrolyse (Fig. 20) montre, en effet, un palier rigoureusement horizontal allant de 66° à 197° et s'accordant avec cette formule. La destruction de la matière organique s'effectue alors avec points singuliers à 410°, 581°, 904°; à 950°, on trouve un résidu d'oxyde de cadmium.

Bibliographie p. 200.

U. COMPLEXE AVEC LE MERCAPTOBENZOTHIAZOLE

Le complexe formulé $Cd(NH_3)_2(C_7H_4NS_2)_2$ se prépare d'après les notes de **Spacu et Kuraš**[32]. Il donne naissance à la courbe de la Fig. 21 qui, comme celle de l'anthranilate, commence par monter légèrement et atteint à 151° un maximum représentant un gain de 1.5 mg relativement à un poids théorique de complexe de 122.45 mg. Le résidu à 946° est un mélange d'oxyde et de sulfure de cadmium. Là encore, on obtiendrait les chiffres les plus précis, en effectuant le séchage au-dessous de 45°, dans un dessicateur.

V. COMPLEXE AVEC LE MERCAPTOBENZIMIDAZOLE

D'après le mode opératoire de **Kuraš**[33], il se forme avec ce réactif, le complexe $C_7H_5N_2S.CdOH.NH_3$ dont la courbe de thermolyse (Fig. 22) va sans cesse en décroissant. Le poids théorique pour le complexe se trouve quelque part entre 80° et 125°, mais la partie linéaire du graphique, entre ces températures, n'est pas rigoureusement horizontale. Là encore, il faut effectuer le séchage dans le dessicateur. Le résidu à 946° est un mélange de sulfure et d'oxyde de cadmium différent du précédent.

Dans le tableau récapitulatif (p. 199), on voit les différentes formes gravimétriques du cadmium qui seront conservées, avec la forme du pesée, et les températures entre lesquelles il faut maintenir le précipité. Les méthodes préconisées pour le dosage automatique sont marquées d'un astérisque.

Remerciements

MM. les Professeurs **Majumdar**, Calcutta et **Kuraš**, Oblamone, ont eu la gentillesse de m'adresser avec leurs publications une provision des réactifs nécessaires pour effectuer les gravimétries; je leur adresse le témoignage de ma vive gratitude.

Bibliographie p. 200.

TABLEAU RÉCAPITULATIF

Réactif précipitant	Forme de pesée	Limites de température
*Potasse	$(HO)_2Cd$	89–170°
Potasse	OCd	371–880°
Hydrogène sulfuré	SCd	218–420°
*Acide sulfurique	$SO_4Cd.H_2O$	69–120°
Acide sulfurique	SO_4Cd	320–906°
*Iodure de potassium + Hydrazine	$I_2Cd.N_2H_4\text{-}N_2H_4$	70–166°
*Phosphate disodique + chlorure d'ammonium	$PO_4CdNH_4.H_2O$	90–122°
Phosphate disodique + chlorure d'ammonium	$P_2O_7Cd_2$	> 581°
Carbonate d'ammonium	OCd	> 488°
*Molybdate d'ammonium	MoO_4Cd	82–250°
*Chlorure d'ammonium + Pyridine	$Cl_2Cd(C_5H_5N)_2$	< 70°
*Chlorure d'ammonium + Pyridine	$Cl_2Cd(C_5H_5N)$	107–177°
Chlorure d'ammonium + Pyridine	Cl_2Cd	270–610°
*Thiocyanate + Pyridine	$(SCN)_2Cd(C_5H_5N)$	77–101°
Ferrocyanure + Ammoniaque	$[Fe(CN)_6]\,[Cd(NH_3)_4]$	< 127°
Chlorure mercurique + iodure de potassium + ammoniaque	$[(HgI_3)_2]\,[Cd(NH_3)_4]$	< 69°
Nitrate de cuivre-éthylène diamine + iodure de potassium	$[CdI_4][Cu(NH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}NH_2)_2]$	< 79°
*Bromure de potassium + Brucine	$[CdBr_4]\,[(CH_3O)_2C_{21}H_{21}O_2N_2]_2$	120–250°
*Sel de Reinecke + Thiourée	$[Cr(CNS)_4(NH_3)_2][Cd(CSN_2H_4)_2]$	< 167°
Oxalate d'ammonium	OCd	> 771°
Benzidine	$[Cd(NH_2\text{-}C_6H_4\text{-}C_6H_4\text{-}NH_2)_2]SO_4$	77–270°
Anthranilate de sodium	$(C_7H_6O_2N)_2Cd$	110° ou à froid
Oxine	$(C_9H_6ON)_2Cd$	280–384°
*Acide quinoléine-carboxylique-8	$(C_{10}H_6O_2N)_2Cd$	89–263°
*Acide quinaldinique	$(C_{10}H_6NO)_2Cd$	66–197°
Mercaptobenzothiazole	$Cd(NH_3)_2(C_7H_4NS_2)_2$	< 45°
Mercaptobenzimidazole	$C_7H_5N_2S.CdOH.NH_3$	< 45°

RÉSUMÉ

Avec la thermobalance de Chevenard, l'auteur a tracé la courbe de thermolyse de 23 précipités proposés pour doser gravimétriquement le cadmium. Les méthodes à l'hydrazine et à la pyridine sont les plus précises et les plus convenables pour une manipulation ordinaire. Le tableau ci-dessus donne les températures auxquelles il faut porter les précipités pour qu'ils atteignent un poids correct. Douze courbes inscrites sont jugées bonnes pour effectuer un dosage automatique du cadmium.

SUMMARY

With the Chevenard thermobalance the thermolyses curves have been drawn for 23 precipitates proposed for the gravimetric determination of cadmium. The methods by hydrazin and pyridine are the most precise and the most suitable ones for ordinary manipulation. The above table gives the temperatures at which the precipitates reach their correct weights. Twelve of the registered curves seem to be suitable for automatic determination.

Bibliographie p. 200.

ZUSAMMENFASSUNG

Mit der Thermowage von Chevenard wurde für 23 zur Bestimmung des Cadmiums vorgeschlagene Niederschläge die Thermolysekurve gezeichnet. Die Hydrazin- und die Pyridin-Methode sind am genauesten und für gewöhnliche Arbeitsweise am besten geeignet. Die obenstehende Tabelle gibt die Temperaturen an, auf die man die Niederschläge zur Erreichung richtiger Gewichte erhitzen muss. 12 der eingezeichneten Kurven werden für die automatische Bestimmung des Cadmiums als geeignet erachtet.

BIBLIOGRAPHIE

[1] V. Evrard, *Ann. chim. anal.*, 11 (1929) 322; *Natuurw. Tijdschr. (Belg.)*, 11 (1929) 191.
[2] L. C. Hurd et R. W. Evans, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 5 (1933) 16.
[3] A. D. Mitchell et A. M. Ward, *Modern methods in quantitative analysis* (1932) 20.
[4] B. S. Evans, D. G. Higgs, *Analyst*, 70 (1945) 158.
[5] A. Pass et A. M. Ward, *Analyst*, 58 (1933) 667.
[6] L. W. Winkler, *Z. angew. Chem.*, 34 (1921) 383.
[7] I. Sarudi, *Z. anal. Chem.*, 121 (1941) 348.
[8] A. Jilek et B. Kohut, *Chem. Listy*, 33 (1939) 252; *Chem. Zentr.*, 1940 II, 3674.
[9] E. H. Miller et W. Page, *Z. anorg. Chem.*, 28 (1901) 233.
[10] J. Dick, *Z. anorg. Chem.*, 82 (1930) 401.
[11] E. Wendehorst, *Z. angew. Chem.*, 41 (1928) 567.
[12] G. Malatesta et A. Germain, *Boll. chim. farm.*, 53 (1914) 225.
[13] S. Kragen, *Monatsh.*, 37 (1916) 391.
[14] G. Spacu et J. Dick, *Z. anal. Chem.*, 73 (1928) 279.
[15] G. Vornweg, *ibid.*, 120 (1940) 243.
[16] J. Dick, *ibid.*, 78 (1929) 414.
[17] A. Tauriņš, *ibid.*, 97 (1934) 27.
[18] G. Spacu et G. Suciu, *ibid.*, 77 (1929) 340.
[19] R. Meurice, *Ann. chim. anal.*, 8 (1926) 130.
[20] E. J. Nikitina, *Zavodskaya Lab.*, 7 (1938) 409; *C.A.*, 33 (1939) 72.
[21] C. Mahr et H. Ohle, *Z. anal. Chem.*, 109 (1937) 1; C. Mahr, *Angew. Chem.*, 53 (1940) 257.
[22] J. Barcelo, *Anales soc. españ. fis. quim.*, 32 (1934) 91; *C.A.*, 28 (1934) 3331.
[23] K. Heller et F. Machek, *Mikrochem.*, 19 (1936) 147.
[24] P. Wenger et E. Masset, *Helv. chim. Acta*, 23 (1940) 34.
[25] H. Funk, *Z. anal. Chem.*, 123 (1942) 241.
[26] R. Berg, *Z. anal. Chem.*, 71 (1927) 321.
[27] P. Wenger, C. Cimerman et M. Wyszewianska, *Mikrochem.*, 18 (1935) 182.
[28] A. K. Majumdar, *J. Indian Chem. Soc.* 22 (1945) 309; *C.A.*, 40 (1946) 3997.
[29] P. Rây et M. K. Bose, *Z. anal. Chem.*, 95 (1933) 400.
[30] A. K. Majumdar, *Analyst*, 64 (1939) 874.
[31] R. J. Shennan, *Analyst*, 64 (1939) 14.
[32] G. Spacu et M. Kuraš, *Z. anal. Chem.*, 102 (1935) 108.
[33] M. Kuraš, *Chem. Obzor*, 14 (1939) 51; *C.A.*, 33 (1939) 7233.
[34] G. Luff, *Chem. Ztg.*, 49 (1925) 513.

Reçu le 6 août 1949

SUR LA THERMOGRAVIMÉTRIE DES PRÉCIPITÉS ANALYTIQUES

XXXVI. DOSAGE DE L'ÉTAIN*

par

Mme THÉRÈSE DUPUIS et CLÉMENT DUVAL

Laboratoire de Chimie B, Sorbonne, Paris (France)

On connaît sept méthodes gravimétriques pour le dosage de l'étain, à savoir, avec

A l'acide sélénieux	D le tannin	F le sulfure d'ammonium
B l'ammoniaque	E le cupferron	G l'acide phénylarsonique.
C la pyridine		

Examinons les résultats de la thermolyse des précipités obtenus.

A. AVEC L'ACIDE SÉLÉNIEUX

Pour doser l'étain dans les alliages avec le plomb et l'antimoine, TABOURY ET GRAY[1] réduisent l'acide sélénieux par le chlorure d'étain bivalent et pèsent le sélénium élémentaire recueilli. La courbe enregistrée est reproduite à l'article sélénium. Disons seulement ici, qu'après avoir perdu l'eau retenue par le lavage, le sélénium garde un poids constant jusqu'à 272°; il se sublime brusquement dès 352°.

B. AVEC L'AMMONIAQUE

L'étain est précipité en hydroxyde, à partir d'une solution chlorhydrique de chlorure stannique, avec l'ammoniaque suivant les recommandations du livre de TREADWELL. Bien entendu, la courbe enregistrée (Fig. 1) ne montre aucun palier correspondant à l'hydroxyde $(HO)_4Sn$. L'oxyde SnO_2 est formé à l'état pur à partir de 834°. Le calcul montre qu'à 58°, on réalise sur la courbe, la composition $(HO)_4Sn$ et à 98°, la composition $SnO_2.H_2O$.

C. AVEC LA PYRIDINE

Nous avons utilisé la solution de pyridine à 20% en présence de 5 à 10 g de chlorure d'ammonium pour 100 ml de solution, suivant E. A. OSTROUMOV[2]. La courbe tracée (Fig. 2) avec le précipité obtenu ressemble beaucoup à la précédente;

---

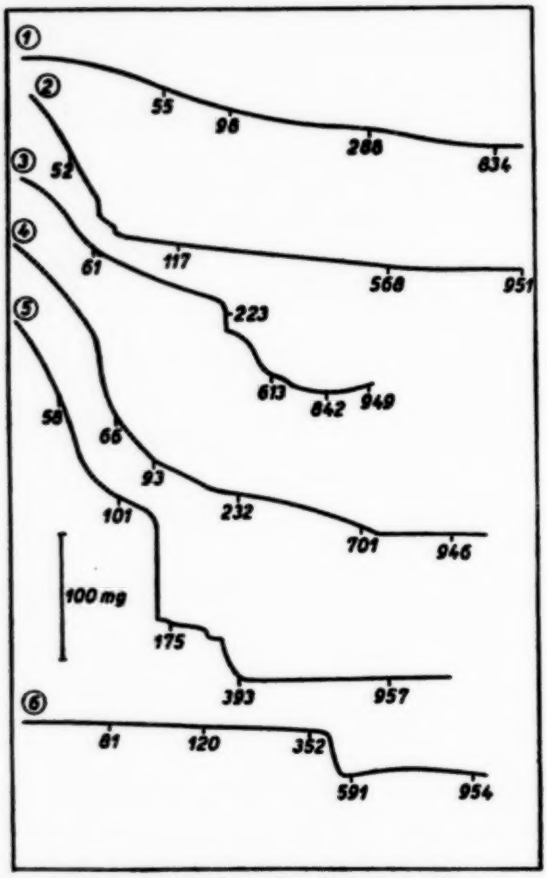
* Pour XXXV, voir C. DUVAL, *Anal. Chim. Acta*, 4 (1950) 190.

Bibliographie p. 203.

le bioxyde SnO_2 est obtenu dès 650°. Remarquons que le précipité chauffé retient, après lavage, de la pyridine, laquelle s'échappe brusquement à 77°; à 80°, la composition s'accorde avec $SnO_2.H_2O$.

D. AVEC LE TANNIN

Le mode opératoire suivi est celui de Schoeller et Holness[3], mais, sans faire usage de pulpe de papier dont la combustion eût troublé la courbe de thermolyse. Celle-ci (Fig. 3) est décroissante jusqu'à 875°, mais, il n'y a pas de palier horizontal pour l'oxyde, comme dans le cas des deux courbes précédentes.



Courbes de pyrolyse des dérivés de l'étain:
Fig. 1. Hydroxyde par l'ammoniaque; Fig. 2. Hydroxyde par la pyridine; Fig. 3. Hydroxyde par le tannin; Fig. 4. Cupferronate; Fig. 5. Sulfure; Fig. 6. Précipité avec l'acide phénylarsonique

E. AVEC LE CUPFERRON

Le précipité est préparé à l'aide d'une solution acide d'étain tétravalent et d'une solution aqueuse à 6% de cupferron; on agite vigoureusement et lave avec l'eau

Bibliographie p. 203.

froide. Comme le montre la courbe de la Fig. 4, l'oxyde SnO_2 est apparu dès 747°[5 à 9]. Nous proposons la méthode au cupferron, faute de mieux, pour le dosage automatique de l'étain, malgré la température élevée du palier de l'oxyde.

F. AVEC LE SULFURE D'AMMONIUM

Le précipité formé suivant les données de **TREADWELL**, de **HECHT ET DONAU**[10] retient beaucoup de soufre qui brûle et se dégage jusqu'à 433° tandis que le sulfure se convertit en bioxyde SnO_2 dont le palier est bien horizontal (Fig. 5).

G. AVEC L'ACIDE PHÉNYLARSONIQUE

Suivant les données de **KNAPPER ET CRAIG**[11], nous avons obtenu un précipité blanc dont la courbe de thermolyse (Fig. 6) est tout à fait irrégulière; le produit de départ ne présente pas de palier horizontal; détruit entre 430 et 591°, il conduit à un oxyde, probablement impur, dont le poids, jusqu'à 954°, limite de l'expérience, ne reste pas constant.

RÉSUMÉ

Les auteurs ont étudié les courbes de thermolyse des précipités servant à doser gravimétriquement l'étain. Ils donnent la préférence à la méthode au cupferron qui fournit le bioxyde d'étain au-dessus de 747°, le palier correspondant pouvant servir pour le dosage automatique.

SUMMARY

The thermolysis curves of the precipitates used for the determination of tin have been studied. The cupferron method is preferred; it yields SnO_2 above 747°, and the corresponding horizontal part of the curve may be used for the automatic determination.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Verfasser bestimmen die Thermolysekurven der zur gravimetrischen Bestimmung von Zinn verwendeten Niederschläge. Die Cupferron-Methode wird vorgezogen; sie liefert SnO_2 oberhalb 747° und die entsprechende Stufe kann zur automatischen Bestimmung dienen.

BIBLIOGRAPHIE

[1] M. F. TABOURY ET E. GRAY, *Compt. rend.*, 213 (1941) 481.
[2] E. A. OSTROUMOV, *C.A.*, 31 (1937) 4226 et 4616.
[3] W. R. SCHOELLER ET H. HOLNESS, *Analyst*, 71 (1946) 70 et 217.
[4] A. KLING ET A. LASSIEUR, *Compt. rend.*, 170 (1920) 1112; *Chimie et industrie*, 4 (1920) 155.
[5] E. GRAY, *Compt. rend.*, 212 (1941) 904.
[6] V. MACK ET F. HECHT, *Mikrochim. Acta*, 2 (1937) 230.
[7] N. H. FURMAN, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 15 (1923) 1071.
[8] A. PINKUS ET J. CLAESSENS, *Bull. soc. chim. Belg.*, 31 (1927) 413.
[9] W. D. MOGERMAN, *J. Research Nat. Bur. Standards*, 33 (1944) 307; *C.A.*, 39 (1945) 675.
[10] F. HECHT ET J. DONAU, *Mikrogewichtsanalyse*, Wien 1940, p. 178.
[11] J. S. KNAPPER, K. A. CRAIG ET G. C. CHANDLEE, *J. Am. Chem. Soc.*, 55 (1933) 3945.

Reçu le 6 août 1949

DIE POLAROGRAPHISCHE BESTIMMUNG DER UNREINHEITEN AN Fe, Cu, Cd, Zn, Sb UND Sn IM GELÄUTERTEN BLEI

von

D. COZZI

Institut für analytische Chemie der Universität, Florenz (Italien)

Die Bestimmung der Unreinheiten an Eisen, Kupfer, Wismut, Cadmium, Zink, Antimon und Zinn im geläuterten Blei sind für praktische Zwecke von grösster Wichtigkeit.

Die chemischen Methoden sind bekanntlich nicht nur ganz besonders mühsam und unzuverlässig, wegen der Schwierigkeit, wirksame Trennungen ohne Verluste zu erreichen, sondern auch praktisch nicht anwendbar für die Prüfung der Läuterungsverfahren, die ausser dem genauen Ergebnis auch äusserste Schnelligkeit erfordern.

Diese Umstände erklären die zahlreichen Versuche polarographischer Art[1], die sich mit der Bestimmung der Unreinheiten des Bleis befassen. Die polarographische Methode ist tatsächlich besonders für den konkreten Fall geeignet, aber nur unter der Bedingung, nicht auf eine ihrer bezeichnendsten Eigenschaften verzichten zu müssen, nämlich auf die, die Vorarbeiten für die Trennung auf chemischem Wege vermeiden zu können.

Tatsächlich kann man nicht sagen, dass diese Vorarbeiten, die sich um die Trennung der Unreinheiten in verschiedene Gruppen oder um die Bereicherung der einen auf Kosten der andern bemühen, bestmöglichst von den Experimentatoren, die mir vorausgegangen sind, vermieden wurden. Es ist überflüssig, hinzuzufügen, dass diese Wege, wenngleich nicht immer und nicht gänzlich vermeidbar, nicht allein den Prozess verlängern, sondern auch die Sicherheitsmarge bezüglich der Zuverlässigkeit des Resultates verringern. Dies im Verhältnis zu den Unreinheiten, die mit den Reagentien eingeführt werden, und zu den Wirkungen der Mit-Niederschläge, welche die Trennungen oft begleiten. Diese Trennungen sind umso fehlerhafter, als das Ausgangsmetall reiner ist.

Um zu dem zweifachen Ergebnis zu gelangen, nämlich zur möglichsten Ausschaltung der chemischen Trennungsoperationen oder solcher, die zu Anreicherung führen, wie auch zu dem grössten Schnelligkeit, habe ich nochmals das Problem der Analyse des Weichbleis auf polarographischem Wege aufgenommen.

Literatur S. 210.

Die Unreinheiten, deren Inhalt man gewöhnlich im geläuterten Altblei zu erkennen versucht, sind bekanntlich: Eisen, Kupfer, Wismut, Cadmium, Zink, Antimon, Zinn.

Der folgende Prozess gestattet es, die einzelnen Feststellungen an Lösungen zu machen, aus denen anfänglich fast gänzlich das Blei ausgeschieden wurde. Drei Polarogramme gestatten, unter günstigen Bedingungen, die Erhebung aller notwendigen Daten.

ARBEITWEISE

2 g Blei, in möglichst feinem Feilstaub, werden in einem Messkolben von 50 ml, mit 15 ml Wasser und 3 ml Salpetersäure (sp. Gew. 1.4) aufgelöst. Man erhitzt im Wasserbade bis zur völligen Auflösung; daraufhin fügt man 4 ml Schwefelsäure (sp. Gew. 1.2) hinzu, mit der das Bleisulfat niederschlägt. Die Lösung muss etwas freie Salpetersäure enthalten, um zu vermeiden, dass gleichzeitig mit dem Blei auch das Wismutsulfat niederschlägt. Erkalten, verdünnen auf 50 ml, einige Zeit schütteln, dann durch Filtriertiegel filtrieren und das Filtrat im trockenen Gefäss auffangen.

Die so erhaltene Lösung ist fast bleifrei. Der kleine zurückgebliebene Rest, klar aus den Polarogrammen ersichtlich, ist so gering, dass er beim Ablesen der Wellenhöhe der Unreinheiten weder stört, noch mit denselben interferiert.

Man nimmt 40 ml des Filtrats, erhitzt, versetzt mit einigen Tropfen $KMnO_4$ N/10 um die Spuren von Sb^{III}, die eventuell in Lösung gegangen sind, zu oxydieren, worauf man sie in einer Schale bis zu weissem Rauch verdunsten lässt. Der Rückstand, mit 5–10 ml einer 2%igen Lösung von Natriumbitartrat, das einige Tropfen 0.1% Methylgelb-Lösung enthält, angesaüert, wird mit 10% NaOH Lösung bis zur Orangefärbung neutralisiert, was dem p_H von circa 3.7 entspricht.

Die Abgekühlte Lösung wird in eine Elektrolyse-Zelle gebracht und in Wasserstoffstrom gehalten. Die Zelle muss versehen sein mit einer getrennten Anode zu Na_2SO_4 gesättigt Merkursulfat, und das zum doppelten Zweck, die Reduktion des dreiwertigen Eisens durch das Quecksilber auszuschalten und ein weiteres Feld von Möglichkeiten auszunützen.

Wenn man vom Potenzial Null polarographiert, bemerkt man im Anfang einen starken anodischen Strom, der sich nach kurzer Verschiebung des Gleitkontakt auf der Potenziometerwalze gibt. Es erscheinen daraufhin die Reduktionswellen der Tartrat-Komplexe von Eisen, Kupfer, Wismut, Blei, Cadmium und Zink in Beziehung zu den Halbwellen-Potenzialen von V. —0.23; —0.42; —0.51; —0.84; —1.00; —1.47 alle bezüglich der Elektrode von saturierten Merkursulfat (Fig. 1). Es dürfen keine Chlor-Ionen dabei sein, da sie die Bestimmung des Eisens verhindern.

Zinn und Antimon interferieren unter diesen Umständen, in jeweils vier-

Literatur S. 210.

wertigem und fünfwertigem Zustande, nicht mit den Wellen der anderen Elemente, da sie nicht reduzierbar sind.

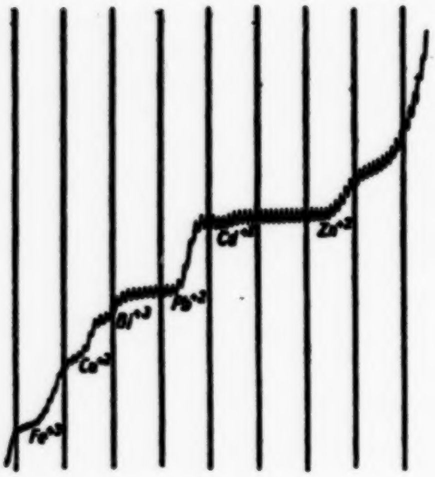


Fig. 1

Zink ist bei dieser Bestimmung fühlbar durch das endliche Steigen des Stroms beeinflusst, ganz besonders wenn die Konzentration des Grundelektrolyts verhältnissmässig hohe Werte erreicht.

Es ist jedoch ratsam, vollständig die Salpetersäure und teilweise auch die Schwefelsäure während der Verdunstung der Metallangriffslösung auszuscheiden, um nach der Neutralisation möglichst kleine Mengen Salze der Flüssigkeit zuführen zu können.

Der Zusatz einiger Tropfen 0.1% basischer Fuchsinlösung ist ebenfalls zu empfehlen, besonders wenn man bei nicht sehr hoher Empfindlichkeit arbeiten muss, um die Strommaxima auszuschalten.

Die Bestimmung des Zinns und des Antimon wird folgendermassen gehandhabt:

Ein Metallstückchen von 2 g wird in einem kleinen Becher mit 10 ml Schwefelsäure (sp. Gew. 1.80) angegriffen. Wenn die Mischung erkaltet ist, bringt man sie mit Wasser auf 50 ml. Die Lösung wird filtriert und das Filtrat im trockenen Gefäss aufgefangen. Von der Schwefellösung werden zwei Portionen von je 20 ml entnommen und in zwei Porzellanschalen verdunsten gelassen, solange noch einige Tropfen Schwefelsäure zurückbleiben.

Um das Antimon zu bestimmen wird der Bodensatz der eines Schale mit einer Lösung von 0.5 Mol. neutralen Natriumtartrat (5 ml) gemischt, die 0.002% basisches Fuchsin enthält. Darufhin fügt man eine Lösung 5 Mol. NaOH (5 ml) hinzu. Die Lösung wird in einer Zelle entlüftet und sodann von —0.1 V ab in Bezug auf die gesättigte Calomel-Elektrode elektrolysiert. Man erhält bei Vorhandensein von Antimon eine anodische Welle bei —0.36 V, die vermutlich der folgenden Reaktion entspringt*:

$$(C_4H_2O_6Sb.H_2O)^- + 4OH^- \rightarrow SbO_3^- + C_4H_4O_6^{-2} + 2H_2O + 2e$$

gefolgt bei 0.49 von der Reduktionswelle des Kupferkomplexes. Der Unterschied zwischen den Potentialen ist nicht bemerkenswert, genügt aber, um die Trennung der beiden Wellen zu erzielen.

In Fig. 2 sieht man eine Serie von Polarogrammen, die mit veränderlichen Konzentrationen von Antimon und Kupfer erreicht wurden. In den Polarogrammen 1, 2, 3, die bei 1/30 Empfindlichkeit des Galvanometers erzielt wurden, betragen diese jeweils, Sb: $2.7 \cdot 10^{-4}$ Mol/l; Cu: 0; $2.5 \cdot 10^{-5}$; $1.1 \cdot 10^{-4}$ Mol/l (Im Pol. 1 erkennt man die Unreinheit von Kupfer in den Reaktiven für die Analyse). In den Polarogrammen 4, 5, 6 die mit 1/10 Empfindlichkeit erreicht wurden, sind jeweils, Sb: $3.6 \cdot 10^{-5}$ Mol/l; Cu: 0; $1.7 \cdot 10^{-5}$; $1.1 \cdot 10^{-4}$ Mol/l.

---

* Über die Eigentümlichkeiten dieser Antimonwelle, die m.E. bisher noch nicht bekannt gemacht worden ist, behalte ich mir vor, in einer folgenden Note zu berichten.

Literatur S. 210.

Die anderen Elemente, wie Eisen, Wismut, Blei, etc. stören nicht, da sie auf wesentliche negativere Potentiale reduzierbar sind.

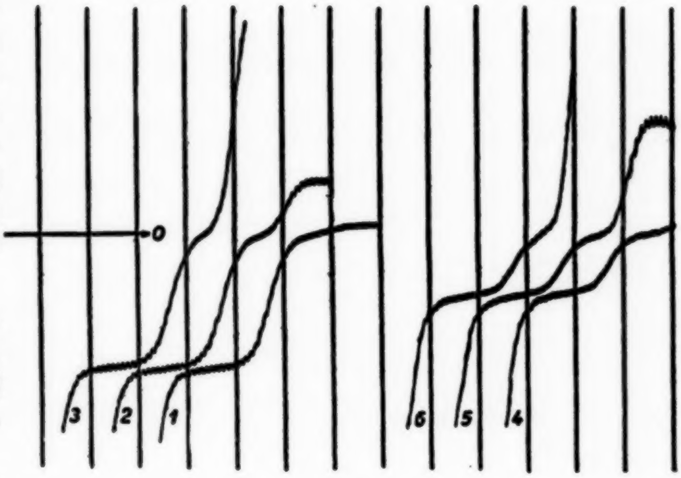


Fig. 2

Zur Bestimmung des Zinns wird der Bodensatz der anderen Schale mit einigen ml von konz. HCl versetzt, bis zum Sieden erhitzt und in die Messröhre *a* des Apparates von Fig. 3 gebracht, mit wenigen ml von HCl (1 : 1) waschend. Durch die Öffnung *b* giesst man 1 ml einer Lösung von Natriumhypophosphit im Wasser (1 : 1), 0.5 gesättigte Lösung von Quecksilberchlorid; dann wird die Öffnung geschlossen und dafür *e* geöffnet. Man lässt die Lösung weiterhin im Wasserstoffstrom, der durch die Röhre *f* in den Apparat

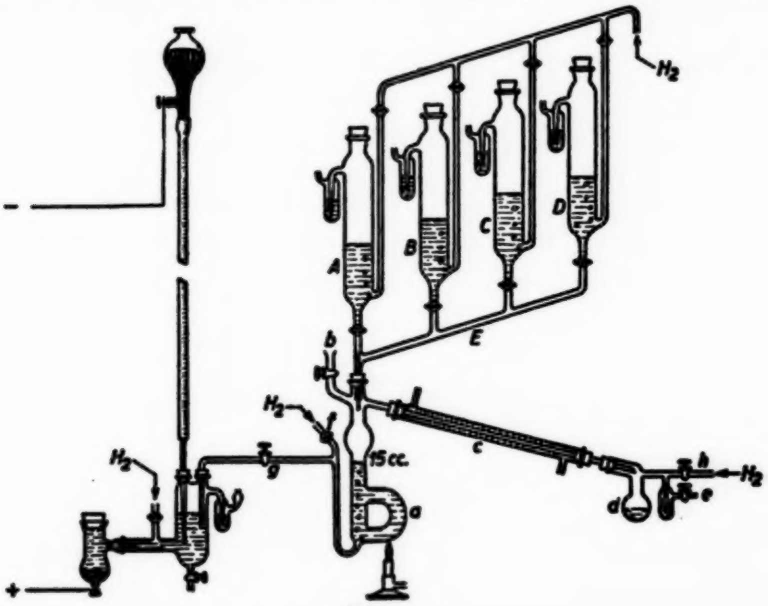


Fig. 3

Literatur S. 210.

geleitet wird bis zur beginnenden Kristallisation von NaCl sieden. Das Destillat, wird durch das Kühler *c* kondensiert und im kleinen Kolben *d* gesammelt. Die Gefässe *A*, *B*, *C*, *D*, enthalten, im Wasserstoffraum gehalten, jeweils 40%ige Lösung von Natriumhydroxyd und 5%ige Lösung von Borax, 0.1%ige Lösung von Thymolphtalein in Alkohol, 0.1%ige Lösung von basischem Fuchsin in Wasser und endlich destilliertes Wasser.

Diese Gefässe sind durch Gummischläuche, die mit Glaskugeln geschlossen sind, mit der Röhre *E* verbunden, die zum Sieder führt. Nach Abkühlung verdünnt man mit etwas Wasser, dann fügt man aus dem Gefäss *B* einige Tropfen Thymolphtalein hinzu; daraufhin, langsam und abkühlend aus dem Gefäss *A* Lösung von NaOH bis zur Blaufärbung, was dem p_H von circa 10.5 entspricht. Man lässt abkühlen und bringt mit Wasser auf das Volumen, das man wie üblich dem Gefäss *D* entnimmt. Alles muss im Wasserstoffstrom vor sich gehen, um den auch nur geringsten Kontakt mit der Luft zu vermeiden und um die Flüssigkeit in fortwährender Bewegung zu halten.

Wenn man nun endlich den Wasserstoff durch die Röhre *h* einführt, die Hähne *e* und *f* schliesst und den Hahn *g* öffnet, verursacht man Überleitung der Lösung in die Elektrolysen-Zelle, die vorher mit Wasserstoff angefüllt wurde, und die genau derjenigen entspricht, die zur Bestimmung der anderen Unreinheiten gebraucht wurde. Die Lösung enthält, ausser den bereits auf anderen Wege bestimmten Metallen, das zweiwertig gewordene Zinn in Form eines Tartratkomplexes. Wenn man in Gegenwart dieses Elementes mit einer Spannung von 4 V mit getrennter gesättigter Calomel-Anode elektrolysiert, bemerkt man, von Potential 0 ausgehend, einen starken anodischen Strom, der sich rasch verringert, um schliesslich ein Diffusionstrom zu werden, der ebenfalls anodisch ist und proportional zur Konzentration des Zinnes ist.[2] Dieser Strom resultiert aus der Reaktion:

$$(C_4H_3O_6Sn)^- + 5OH^- + H_2O \rightarrow Sn(OH)_6^{-2} + C_4H_4O_6^{-2} + 2e$$

Das Potential, beim Inflexionspunkt gemessen, beträgt —0.76 V in Beziehung zur gesättigten Calomel-Anode.

Dieser Wert ist bewirkt durch die C_{OH^-}, in dem Sinne, dass die Zunahme des Alkaligehalts der Lösung deren Verschiebung nach negativeren Werten verursacht. Diese Tatsache ist der grösseren Beständigkeit zuzuschreiben, die die höheren Oxydierungsgrade im alkalischen Raum, im Verhältnis zu den weniger oxydierten Formen, vorweisen. Immerhin, da die Lösung Wismut enthalten kann, muss man, um so weit als möglich die Geschwindigkeit des Oxydations-Reduktions-Prozesses zu hemmen,

$$3(C_4H_3O_6Sn)^- + 2(C_4H_3O_6BiOH)^- + 11\ OH^- + 5H_2O \rightarrow 2Bi + 3Sn(OH)_6^{-2} +$$
$$+ 5\ C_4H_4O_6^{-2}$$

die C_{OH^-} möglichst auf niedrige Werte beschränken. Es ist infolgedessen ratsam, bei der Neutralisation der reduzierten Zinnlösung keinen Überschuss an Alkali,

Literatur S. 210.

nach dem Erscheinen der blauen Färbung des Thymolphtaleins, hinzuzufügen. Deswegen ist der Lösung von NaOH eine gewisse Menge Borax beigefügt worden, mit dem Ziel, die zu alkalisierende Lösung zu puffern und somit die Regulierung des p_H zu erleichtern.

Die Bestimmung durch Beifügung einer Thallosulfatlösung erfolgt, indem man als Wert des Diffusionstromes des Zinns die Intensität bei —0.4 V nimmt, die man nötigenfalls im Hinblick auf den Wert des Reststromes korrigiert.

Das Gewicht des in der Lösung enthaltenen Zinns ist gegeben:

$$P_{Sn} = \frac{118.7 \cdot P_{Tl} \cdot h_{Sn} \cdot \dfrac{V_a}{V_a + V_b} \cdot 0.67}{204.4 \cdot h_{Tl}}$$

wo P_{Sn} das Gewicht in mg des gesuchten Zinns ist, 118.7 und 204.4 die atomischen Gewichte des Zinns und des Thalliums, P_{Tl} ist das Gewicht in mg des hinzugefügten Thalliums, h_{Sn} und h_{Tl} die Intensitäten des Diffusionsstroms von Zinn und Thallium, oder die proportionalen Wellenhöhen, V_a und V_b sind das Volumen der Lösung vor und nach der Hinzufügung, 0.67 ist die Beziehung zwischen den Diffusionsströmen äquiatomischer Lösungen von Thallium und Zinn.

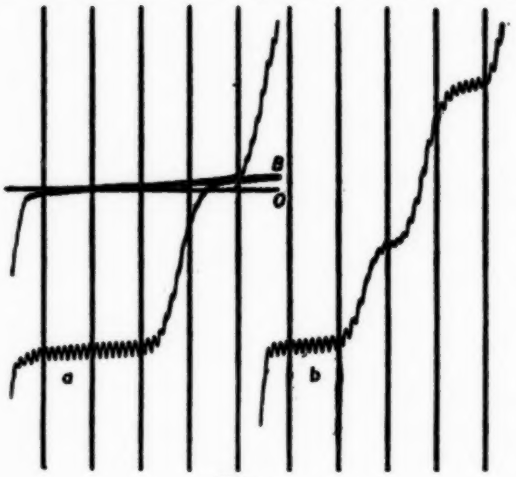


Fig 4

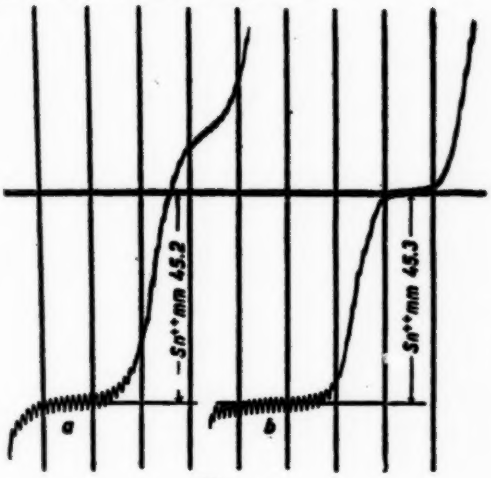


Fig. 5

In Fig. 4 wird bei *a* das Polarogramm einer Zinnlösung, unter der genannten Bedingung, im Vergleich zum Reststrom und der Null-Linie des Galvanometers, gezeigt. Bei *b* sieht man das Polarogramm nach Zugabe von Thallium.

Die Welle des Zinns wird weder durch die Anwesenheit des Antimons, noch von die des Kupfers gestört, das als Oxydul unlöslich geworden ist. Hingegen Wismut und Blei summieren sich mit der Zinnwelle, stören aber in keiner Weise die Bestimmung, da sie katodische Reduktionswelle abgeben, während das Zinn eine anodische Oxydierungswelle sendet. Die Ablesung für das Zinn erfolgt, indem man die Höhe unterhalb der Ruhelinie des Galvanometers misst; der Abstand, in dem

Literatur S. 210.

die Linie, von der Welle überragt wird, ist proportional zu der anwesenden Blei- und Wismutmenge.

In Fig. 5 ist das Polarogramm *a* dargestellt, das mit einer Bleiprobe erreicht wurde, die 0.02% Sn, 0.005% Sb, 0.008% Bi und 0.01% Cu enthielt. Bemerkenswert ist die Höhe der anodischen Welle des Zinns, die vom galvanometrischen Nullpunkt gemessen wurde, die leichte Anfangskurve, hervorgerufen durch das Antimon, und der katodische Strom, der auf die Summe Blei-Wismut zurückzuführen ist. Das Polarogramm *b* ist unter den gleichen Versuchsbedingungen und der gleichen Konzentration aufgenommen.

ZUSAMMENFASSUNG

Vorschlag einer Methode der Analyse auf polarographischem Wege, des geläuterten Bleis, mit besonderer Berücksichtigung der Verunreinigungen durch Eisen, Kupfer, Wismut, Cadmium, Zink, Zinn und Antimon.

Die Bestimmung von Fe, Cu, Bi, Cd, Zn, wird gleichzeitig in der mit Tartratlösung bei p_H 3.7 gepufferten Salpetersäurelösung des Metalles nach Fällung des Bleis als Sulfat gemacht.

Die Bestimmung des Antimons wird in einer konzentrierten Schwefelsäurelösung durch Ausscheidung des Säureüberschusses und Alkalisierung in Gegenwart von Tartrationen erreicht.

Das Zinn wird in einem gleichen Teil derselben Schwefelsäurelösung bestimmt, nach Zugabe von Natriumhypophosphit in Salzsäurelösung und darauffolgendem alkalisch machen in Gegenwart von Natriumtartrat.

SUMMARY

The author proposes a method of polarographic analysis for determining the impurities, iron, copper, bismuth, cadmium, zinc, tin, and antimony, in refined lead.

The determinations of Fe, Cu, Bi, Cd, and Zn are carried out simultaneously in nitric acid solution, buffered to p_H 3.7 with sodium bitartrate, after precipitation of the lead as sulphate.

The determination of the antimony is done, starting with a solution in concentrated sulphuric acid, then eliminating the excess acid and making alkaline, in the presence of sodium tartrate.

The tin is determined on the same sulphuric acid solution, after addition of sodium hypophosphit in hydrochloric acid solution, and subsequently making alkaline in the presence of sodium tartrate.

RÉSUMÉ

L'auteur propose une méthode d'analyse polarographique pour doser les impuretés: fer, cuivre, bismuth, cadmium, zinc, étain et antimoine d'un plomb raffiné.

Les dosages de Fe, Cu, Bi, Cd, Zn s'effectuent simultanément sur la solution nitrique, tamponnée au p_H 3.7 par le bitartrate de sodium, après précipitation du plomb comme sulfate.

Le dosage de l'antimoine se fait à partir d'une solution dans l'acide sulfurique concentré, puis on élimine l'excès d'acide et l'on alcalinise, en présence d'ions tartriques.

L'étain est dosé sur la même solution sulfurique, après addition d'hypophosphite de sodium, en solution chlorhydrique, puis on alcalinise en présence de tartrate de sodium.

LITERATUR

[1] S. P. Shaikind, *Zavodskaya Lab.*, 8 (1939) 567.
M. Kalousek und J. Heyrovsky, *Polarographie*, etc., Springer, Wien (1941).
C. Drotschmann, *Metallwirtschaft*, 23 (1945) 343.
M. Zotta, *Gazz. Chim. Ital.*, 78 (1948) 143.
[2] J. J. Lingane, *J. Am. Chem. Soc.*, 65 (1943) 866.

Eingegangen den 7. Oktober 1949

INTERNATIONAL CONGRESS ON ANALYTICAL CHEMISTRY IN 1952

The plans for the holding of an *International Congress on Analytical Chemistry in Britain in 1952* have been carried a stage further since the earlier announcement of August this year.

An approach has been made to the Council of the International Union of Pure and Applied Chemistry for its patronage.

At the meeting of the International Union in Amsterdam in September, not only was this patronage given but also the proposal was thought to be in accord with one of the major decisions taken at that meeting, *viz.*, the formation of six autonomous sections, one of which would be concerned with Analytical Chemistry.

Although these plans of the Union are tentative and will be submitted for final approval in 1951 in Washington, it is likely that a meeting of the Board of this provisionally constituted section on Analytical Chemistry could be arranged to coincide with the Analytical Congress in Britain in 1952.

The Executive Committee, under the Chairmanship of the President of the Society of Public Analysts and Other Analytical Chemists, Mr. G. TAYLOR, F.R.I.C., has had preliminary discussions with regard to location of the Congress, publication of the papers, and other matters, and a Sub-Committee is studying the scope of the subjects to be discussed.

Sir WALLACE AKERS, C.B.E., has kindly agreed to be Chairman of the Finance Committee and the Committee is also fortunate to have had advice and help throughout from the President of the Royal Society, Sir ROBERT ROBINSON, O.M., who continues to act as Chairman of the General Committee.

The Honorary Secretary of the Congress is Mr. R. C. CHIRNSIDE, F.R.I.C., Research Laboratories of The General Electric Co. Ltd., Wembley, England.

Received January 13th, 1950

BOOK REVIEWS

Modern methods for the analysis of aluminium alloys, par une Commission de chimistes réunie par "The Association of Light Alloy Refiners" (A.L.A.R.). Chapman and Hall, Londres 1949, 144 pages, 13s 6d.

Les méthodes d'analyse de l'aluminium et de ses alliages furent codifiées en 1938 sous les auspices du Bureau International des Applications de l'Aluminium qui rassemblait les représentants des principales industries européennes de l'aluminium.

Depuis cette époque des méthodes nouvelles gravimétriques et volumétriques ont été adoptées. Les méthodes spectrocolorimétriques, spectrographiques, et polarographiques ont été de plus en plus utilisées et ceci avec d'autant plus de succès que le constituant principal, l'aluminium, gêne peu. De nombreux éléments nouveaux ont été introduits dans les alliages d'aluminium, nécessitant des méthodes nouvelles d'analyse. Si bien que la publication de 1938 du Bureau international est aujourd'hui périmée. De nombreux ouvrages nouveaux sont parus au cours de ces dernières années. Celui-ci, réalisé sous la direction de G. H. Osborn et de W. Stross est l'un des plus modernes.

Par rapport à 1938 des nouveautés concernent l'échantillonnage, le dosage de l'étain sans séparation par la chloramine T, le zinc par l'acide quinaldinique; la précipitation du magnésium par l'oxine et de la silice par la gélatine sont définitivement adoptées.

Les principes de l'électrolyse sont indiqués ainsi que la dosage de Cu, Zn, Pb.

Les méthodes spectrocolorimétriques avec l'appareil Spekker sont particulièrement développées (52 pages). Dosages de Cu, Mg, Si, Fe, Mn, Ni, Ti, Sb.

Les méthodes polarographiques sont indiquées pour Zn et Pb.

Parmi les éléments non courants quelques-uns seulement sont traités: Be, Bi, Ca, Ag, Na.

G. Charlot (Paris)

Calculations of quantitative analysis, by Philip W. West, The Macmillan Company, New York 1948, vi and 162 pages.

The object of this book is to enable students of quantitative chemical analysis to acquire a fundamental understanding of the underlying principles of the various analytical determinations studied. In addition, the application of mathematics to a wide variety of problems provides the student with a basic knowledge of many determinations which otherwise would be neglected in the ordinary course in quantitative analysis.

The book follows well known lines, as may be judged from the contents, which include the following: Definition of units of matter (atoms, electrons, protons, molecules, etc.); Valences; gram equivalent and molecular weights; Gravimetric analysis: factors, expression of results of analysis. Volumetric analysis: titres, normalities. Standardisation of solutions, calculation of results of analysis. Oxidation – reduction reactions: balancing of equations, calculation of gram equivalent weights, titres, normalities, etc. Miscellaneous calculations, *e.g.*, double indicator titrations, factor weights in gravimetric and volumetric analysis, calculation of molecular formulae. Chemical equilibria, the law of mass action, hydrogen ion concentration and p_H, solubility products, hydrolysis of salts, buffers, etc.

The final chapter is a brief review of precision and accuracy as applied to results of analysis, with an elementary statistical background which, however, is no doubt adequate for a conventional student's course in analysis.

Each chapter is well illustrated by examples which are clearly worked out in detail, and has also numerous topical problems which will no doubt be of value to the industrious student (or his examiner). There are in all 360 problems.

The book is written in a clear and succinct style, and should undoubtedly be of value to the students to whom it is addressed.

N. Strafford (Manchester)

BEITRÄGE ZUR THEORIE DER ADSORPTIONSINDIKATOREN. FARBSTOFFADSORBATE ALS SÄURE-BASE-INDIKATOREN

von

E. SCHULEK UND E. PUNGOR

Institut für anorganische und analytische Chemie der Universität, Budapest (Ungarn)

Nach der allgemein angenommenen FAJANS'schen Theorie der Adsorptionsindikatoren erleidet die Elektronenhülle der im Äquivalenzpunkt in besonders grossem Mass adsorbierten Farbstoffkationen bzw. Anionen eine Deformation, welche durch die Verschiebung des Absorptionsmaximums des Lichtes eine Farbänderung des Farbstoffadsorbats zur Folge hat[1]. Mit dieser Theorie wollten die Verfasser die Farbänderung des *p*-Äthoxychrysoidins als Adsorptionsindikator erklären, als sie Silber mit einer Jodidlösung titrierten[2]. Bei dieser Titration wurde die zu titrierende Silbernitratlösung (100 ml 0.001 *m* Lösung) in Gegenwart von einem Tropfen *p*-Äthoxychrysoidin, welches auch einen recht gut brauchbaren Säure-Base-Indikator darstellt, auf eine rötliche Farbe (pH = 4–5) eingestellt. Nach Hinzufügen von weiteren 6-8 Tropfen *p*-Äthoxychrysoidin wird nun mit 0.01 *m* KJ titriert. Während des Titrierens nahm die Flüssigkeit eine intensive gelbe Farbe an um in dem Äquivalenzpunkt plötzlich himbeerrot zu werden. Es war naheliegend im Sinne der oben erwähnten FAJANS'schen Theorie anzunehmen, dass die Adsorption des Farbstoffkations in dem Äquivalenzpunkt ihr Maximum erreicht, was Farbänderung infolge Deformation der Elektronenhülle zur Folge hat. E. SCHULEK UND P. RÓZSA[3] beschrieben aber schon früher eine „umgekehrte Indikation" mittels *p*-Äthoxychrysoidins, als sie Jodide mit Silbernitratlösung titrierten. Während des Titrierens wird die, kolloides AgJ enthaltende Reaktionsflüssigkeit himbeerrot um in dem Äquivalenzpunkt plötzlich gelb zu werden. Diese Erscheinung war damals in Anlehnung an die FAJANS'sche Theorie mit der plötzlichen Desorption der Farbstoffkationen gut zu erklären.

Auf die Titration der Silberionen mittels KJ zurückkehrend haben wir die Beobachtung gemacht, dass die anfangs rötliche Farbe der Titrierflüssigkeit während des Titrierens vergilbt. Diese Erscheinung war mit der erwähnten Theorie nur schwer zu erklären. Dem Scheine nach sank die Wasserstoffionenkonzentration der Lösung, obwohl dies auf Grund des Reaktionsmechanismus nicht zu erwarten ist. Wir haben nun angenommen, dass eine merkliche Ad-

Literatur S. 227.

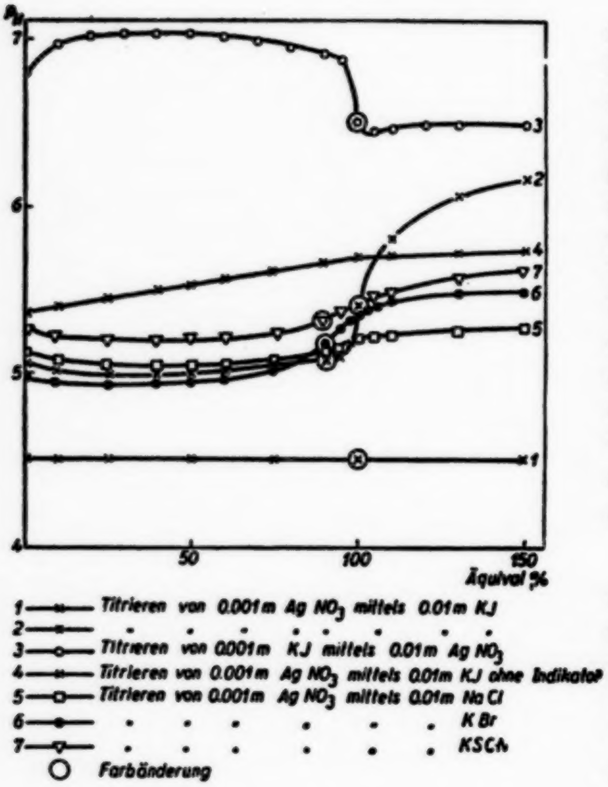


Fig. 1

sorption schon mit dem ersten Erscheinen der kolloiddispersen Silberjodidpartikelchen stattfindet. Damit ist die Möglichkeit gegeben, dass man mit der Adsorption von Wasserstoffionen rechnet. Es ist aber wohl zu bedenken, dass die Lösung im Vergleich zu den Wasserstoffionen enorm viel Eigenionen des Niederschlages, d.h. Silberionen in etwa 100-facher Menge enthält, welcher Umstand die Adsorption der Wasserstoffionen besonders erschwert.

Um ein richtiges Urteil fassen zu können, haben wir Titrierversuche von 0.001 *m* AgNO$_3$-Lösungen (100 ml) mittels 0.01 *m* KJ-Lösung unter Verwendung von *p*-Äthoxychrysoidin als Indikator ausgeführt. Während des Titrierens wurde die Wasserstoffionenkonzentration mittels eines Potentiometers mit Glaselektrode von einer Reproduzierbarkeit des pH-Wertes auf pH = 0.03 ständig kontrolliert. Allerdings haben wir bei diesen Versuchen die Anfangskonzentration von den Wasserstoffionen der angewandten Lösungen weniger beachtet, so dass nach den in der Tabelle I, Fig. 1 (Schaukurve 1) angeführten Angaben keine pH-Änderung der Lösung festzustellen war; zu gleicher Zeit änderte sich aber die Farbe der Lösung in der schon beschriebenen Weise.

Diese Farbänderung dürfte wie folgt erklärt werden. Die schon anfangs gebildeten Silberjodidpartikelchen adsorbieren nicht nur die vorhandenen eigenen, d.h. Silberionen, sondern auch Farbstoffkationen, die aber infolge positiver Ladung der Oberfläche zuerst ihre Protonen abgeben, wodurch sie sich in neutrale Farbstoffmoleküle von gelber Farbe umwandeln. Die Adsorption der neutralen Moleküle erfolgt im Sinne der bekannten Regel, nach welcher die Moleküle von relativ grossen Radien besser, als jene von kleineren adsorbiert werden. Es stellt sich bald ein Adsorptionsgleichgewicht ein, wonach die Eigenionen und die neutralen Moleküle nach der Grösse ihrer Adsorptionspotentiale und ihrer Konzentrationen adsorbiert werden. In der Ausbildung der Ladungsoberfläche der kolloiden Teilchen besitzen die Hauptrolle nach unserer Meinung die Eigen-

Literatur S. 227.

TABELLE I

WASSERSTOFFEXPONENT DER 0.01 *m* KJ-LÖSUNG pH 5.40
ANGEWANDTER INDIKATOR: *p*-ÄTHOXYCHRYSOIDIN

Angewandt		pH des Reaktionsgemisches
0.001 *m* $AgNO_3$ ml	0.01 *m* KJ Äquival. %	
100	0	4.50
	10	4.50
	25	4.50
	50	4.50
	75	4.50
	100	4.50
	150	4.50

—— = Farbänderung

ionen, d.h. die Ionen des Niederschlages. Sind nun diese, in unserem Fall die Silberionen, im Überschuss vorhanden, so wird das Adsorptionspotential der Wasserstoffionen von gleicher Ladung stark vermindert, so dass die Protonen nicht nur aus der Adsorptionsschicht sondern auch aus dem Raum der COULOMB'schen Kräfte verdrängt werden.

Um dieser Vorstellung eine experimentelle Grundlage geben zu können, haben wir neue Versuche d.h. pH-Messungen während des Titrierens ausgeführt. Ist nun diese Vorstellung richtig, so ist infolge einer Vergrösserung der Wasserstoffionenkonzentration die Verminderung des pH-Wertes zu erwarten.

Im Äquivalenzpunkt gelangen die Jodidionen in Überschuss, wodurch die Oberfläche des Niederschlages negativ umgeladen erscheint, und in Folge dessen wird das Adsorptionspotential der Wasserstoffionen verstärkt. Ebenso nehmen auch die adsorbierten Farbstoffmoleküle Protonen auf um sich in Farbstoffkationen umzuwandeln. Dies bedeutet infolge Verminderung der Wasserstoffionenkonzentration die Erhöhung des pH-Wertes in der Lösung und das Himbeerrot-werden der neu gebildeten Farbstoffkationen in der Adsorptionsschicht. Es ist leicht einzusehen, dass die pH-Erhöhung durch die Konzentration der Farbstoffkationen bedingt ist. Um diese Vorstellung beweisen zu können haben wir neue Versuche, d.h. pH-Messungen während des Titrierens ausgeführt.

Bei diesen Messungen betrug die Konzentration des Farbstoffes etwa 10^{-5}–10^{-6} Mol/Liter. Das Ausgangs-pH muss dementsprechend so gewählt werden, dass die pH-Änderung während des Titrierens leicht zu beobachten sei*. Unsere Messungen wurden bei den pH-Werten 5-6 ausgeführt, und diese bestätigten alle die oben beschriebenen Erwägungen. Die in Tabelle II, Fig. 1, Schaukurve 2, angeführten Versuchsergebnisse beweisen, dass die adsorbierten Farbstoffmoleküle unter Gelbwerden Protonen abgeben, was anfangs mit der Erhöhung der Wasserstoffionenkonzentration verbunden ist. Im Äquivalenzpunkt nehmen die adsorbierten gelben Farbstoffmoleküle unter Himbeerrotwerden Protonen auf, wodurch eine Verminderung der Wasserstoffionenkonzentration wahrzunehmen ist. Der beschriebene Vorgang ist vollkommen reversibel. Man kann also das Titrieren auch umgekehrt ausführen. Diesbezügliche Versuche, die in der Tabelle 3 (Fig. 1, Schaukurve 3) zusammengestellt worden sind, zeigen, dass, wenn eine 0.001 *m* Jodidlösung mit Silbernitrat titriert wird, die entstandenen AgJ-Partikelchen Farbstoffkationen mit himbeerroter Farbe adsorbieren, was von der langsamen Erhöhung des Wasserstoffexponenten der Lösung begleitet wird. Im Äquivalenzpunkt werden die Protonen der Farbstoffkationen abgestossen, das Adsorbat erscheint gelb, was mit dem plötzlichen Sinken des Wasserstoffexponenten verbunden ist.

---

* Wäre nämlich der pH-Wert zu klein gewählt (etwa pH 4–4.5) wie das bei unseren ersten Versuchen (Tabelle I, Fig. 1, Schaukurve 1) der Fall gewesen, so wäre die durch den adsorbierten Farbstoff bedingte pH-Änderung zu klein um mit unserem Potentiometer mit Sicherheit festgestellt werden zu können.

Literatur S. 227.

TABELLE II

WASSERSTOFFEXPONENT DER 0.01 *m* KJ-LÖSUNG pH 5.40
ANGEWANDTER INDIKATOR: *p*-ÄTHOXYCHRYSOIDIN

Angewandt		pH des Reaktionsgemisches	
0.001 *m* $AgNO_3$ ml	0.01 *m* KJ Äquival. %	I	II
100	0	5.08	4.98
	10	5.02	4.96
	25	5.00	4.94
	40	5.00	4.95
	50	5.00	4.96
	60	5.02	4.98
	75	5.05	5.00
	90	5.08	5.01
	95	5.08	5.05
	98	5.13	5.10
	100	5.40	5.30
	102		5.36
	105	5.60	5.40
	110	5.80	5.48
	130	6.05	5.54
	150	6.15	5.62

—— = Farbänderung

Um uns zu überzeugen, dass die beschriebenen Erscheinungen nicht etwa mit der durch Hinzufügen von KJ erfolgten Neutralisierung der infolge Hydrolyse sauren Silbernitratlösung zusammenhängen, haben wir die Titration der Silbernitratlösung mittels KJ — allerdings ohne Indikator — bezüglich der pH-Änderung potentiometrisch mit der Glaselektrode verfolgt. Wie die Versuche zeigen

Literatur S. 227.

TABELLE III

WASSERSTOFFEXPONENT DER 0.01 *m* $AgNO_3$-LÖSUNG pH 5.40

ANGEWANDTER INDIKATOR: *p*-ÄTHOXYCHRYSOIDIN

Angewandt		pH des Reaktionsgemisches
0.001 *m* KJ ml	0.01 *m* $AgNO_3$ Äquival. %	
100	0	6.80
	10	6.99
	20	7.02
	30	7.02
	40	7.02
	50	7.03
	60	7.00
	70	6.92
	80	6.90
	90	6.86
	95	6.88
	100	$\underline{6.48}$
	105	6.44
	110	6.45
	120	6.48
	130	6.48
	150	6.46

—— = Farbänderung

TABELLE IV

WASSERSTOFFEXPONENT DER 0.01 *m* KJ-LÖSUNG pH 5.40

ANGEWANDTER INDIKATOR: KEINER

Angewandt		pH des Reaktionsgemisches
0.001 *m* $AgNO_3$ ml	0.01 *m* KJ Äquival. %	
100	0	5.38
	10	5.40
	25	5.44
	40	5.50
	50	5.52
	60	5.56
	75	5.60
	90	5.64
	100	5.70
	110	5.70
	130	5.72
	150	5.73

Literatur S. 227.

(Tabelle IV, Fig. 1, Schaukurve 4) ist eine stetige Erhöhung des Wasserstoffexponenten der Lösung während des Titrierens bis zum Äquivalenzpunkt zu beobachten. Nach dem Erreichen des Äquivalenzpunktes verändert sich aber der pH-Wert der Lösung nicht mehr, was ja mit den theoretischen Überlegungen ganz im Einklang ist. Wurde die Titration in Gegenwart von *p*-Äthoxychrysoidin ausgeführt, so erhöhte sich der pH-Wert unserer Lösung auch nach dem Äquivalenzpunkt unserer Erwartung gemäss stetig (Tabelle II, Fig. 1, Schaukurve 2).

Es war uns wohlbekannt, dass das *p*-Äthoxychrysoidin als Adsorptionsindikator zu Chlorid- bzw. Bromid-Bestimmungen unbrauchbar ist, doch erschien es uns als eine interessante Aufgabe zu erforschen, wie dieses Verhalten mit der pH-Änderung während des Titrierens zusammenhängt. Wir haben also Versuche angestellt, wo 0.001 *m* $AgNO_3$-Lösungen (100 ml) mit 0.01 *m* Chlorid-, Bromid- bzw. Rhodanid-Lösungen in Gegenwart von *p*-Äthoxychrysoidin titriert wurden, unter gleichzeitiger Kontrolle der pH-Änderungen. Die diesbezüglichen Ergebnisse findet man in den Tabellen V, VI und VII (Fig. 1, Schaukurve 5, 6 und 7). Tabelle V bezieht sich auf Chloride, Tabelle VI auf Bromide und Tabelle VII auf Sulfocyanide. Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die pH-Änderung auch hier zum Vorschein kam, doch ist die sprunghafte Änderung vor dem Äquivalenzpunkt und die Farbänderung schon bei etwa 90 %-iger Sättigung einge-

TABELLE V

WASSERSTOFFEXPONENT DER 0.01 *m* NaCl-LÖSUNG pH 5.46

ANGEWANDTER INDIKATOR: *p*-ÄTHOXYCHRYSOIDIN

Angewandt		pH des Reaktionsgemisches		
0.001 *m* $AgNO_3$ ml	0.01 *m* NaCl Äquival. %	I	II	III
100	0	5.08	4.98	5.50
	10	5.08	4.98	5.51
	25	5.05	4.98	5.52
	40	5.03	4.98	5.53
	50	5.03	4.98	5.58
	60	5.05	4.99	5.60
	75	5.05	5.00	5.60
	90	5.10	5.04	5.65
	95	5.12	5.06	5.65
	98	5.15	5.08	5.66
	100	5.20	5.09	5.66
	102	5.21	5.09	5.66
	105	5.21	5.10	5.66
	110	5.22	5.10	5.68
	130	5.25	5.11	5.68
	150	5.27	5.15	5.68
	200	5.30		

—— = Farbänderung

TABELLE VI

WASSERSTOFFEXPONENT DER 0.01 *m* KBr-LÖSUNG pH 5.32

ANGEWANDTER INDIKATOR: *p*-ÄTHOXYCHRYSOIDIN

Angewandt		pH des Reaktionsgemisches	
0.001 *m* $AgNO_3$ ml	0.01 *m* KBr Äquival. %	I	II
100	0	4.98	5.03
	10	4.96	5.03
	25	4.95	5.01
	40	4.95	5.01
	50	4.96	5.03
	60	4.96	5.03
	75	5.02	5.03
	90	$\underline{5.15}$	$\underline{5.18}$
	95	5.26	5.30
	98	5.30	5.42
	100	5.34	5.45
	102	5.38	5.46
	105	5.40	5.48
	110	5.42	5.50
	130	5.46	5.52
	150	5.50	5.55

—— = Farbänderung

TABELLE VII

WASSERSTOFFEXPONENT DER 0.01 *m* KSCN-LÖSUNG pH 5.48

ANGEWANDTER INDIKATOR: *p*-ÄTHOXYCHRYSOIDIN

Angewandt		pH des Reaktionsgemisches
0.001 *m* $AgNO_3$ ml	0.01 *m* KSCN Äquival. %	
100	0	5.25
	10	5.20
	25	5.20
	40	5.20
	50	5.20
	60	5.22
	75	5.23
	90	$\underline{5.31}$
	95	5.38
	98	5.40
	100	5.40
	102	5.42
	105	5.46
	110	5.48
	130	5.56
	150	5.62

—— = Farbänderung

Literatur S. 227.

treten. Die Farbänderung war dementsprechend verzögert und unscharf. Die Ursache der Unbrauchbarkeit des Indikators in diesen Fällen wird erst später besprochen.

BESPRECHUNG DER RESULTATE

Wie aus den Versuchsergebnissen ersichtlich, kann der Indikationsmechanismus des *p*-Äthoxychrysoidins, als Adsorptionsindikator nach der FAJANS'schen Theorie kaum richtig gedeutet werden. Es muss vielmehr angenommen werden, dass die Farbstoffadsorption schon bei dem ersten Erscheinen der Silberjodid-, bzw. Silberhaloidpartikelchen eine erhebliche ist. Wir finden den Hinweis darauf in dem Gelbwerden bzw. Rötlichwerden der Reaktionsflüssigkeit, davon abhängig, ob wir eine Silbernitratlösung mit KJ, oder eine Jodidlösung mit $AgNO_3$ titrieren. Diese Farbänderung kann mit der pH-Änderung der Lösung umso weniger erklärt werden, als beim Gelbwerden eine pH-Verminderung, beim Rötlichwerden eine pH-Erhöhung festgestellt werden kann. (Farbe der wässrigen Indikatorlösung in alkalischem Gebiet gelb, in saurem himbeerrot!)

Die Farbänderung muss demgemäss im Farbstoffadsorbat stattfinden und zwar durch Protonabgabe bzw. Protonaufnahme des adsorbierten Farbstoffmoleküls. Da Protonabgabe und Protonaufnahme denselben Vorgang darstellen, und sich nur im Vorzeichen unterscheiden, so können beide Vorgänge auf einmal besprochen werden.

Wird Silbernitrat mit Jodidlösung titriert, so werden die AgJ-Partikelchen im Äquivalenzpunkt durch die Jodidionen negativ aufgeladen. Diese negative Ladung erlaubt aber nicht nur die Adsorption von neutralen Farbstoffmolekülen, sondern auch von Farbstoffkationen deren Ausbildung folgendermassen erklärt werden kann. Die Micelle wird als folgendermassen aufgebaut, dargestellt. Die AgJ-Teilchen werden zuerst von Eigenionen, in unserem Fall von Jodidionen belegt, wodurch die Oberfläche eine negative Ladung erhält. Dies macht es nun notwendig, dass zum Kompensieren positive Ionen adsorbiert werden. Nach der Regel der lyotropen Reihe werden zuerst Wasserstoffionen, dann Kaliumionen adsorptiv gebunden und zwar nach dem Verhältniss ihrer Konzentrationen bzw. Adsorptionspotentiale. Die Wasserstoffionen werden teilweise von Farbstoffmolekülen an der Oberfläche gebunden. Wie unsere Versuche beweisen, nimmt die Menge der adsorbierten Wasserstoffionen mit der Konzentration der überschüssigen Jodidionen zu. Es scheint also, dass die Bildung von Farbstoffkationen besonders von dem auf der Oberfläche sich ausbildenden elektrischen Kraftfeld beeinflusst wird, welch letzteres sich aber während des Titrierens ständig ändert. Wir möchten nochmals betonen, dass trotz der Möglichkeit der Adsorption für alle anwesenden Ionen doch die Eigenionen die leitende Rolle besitzen, da die sich eben am leichtesten in das Kristallgitter einbauen können. Die Eigenionen können durch den COULOMB-Effekt auch das Adsorptionspotential einiger Adsorptive erheblich vermindern. Damit kann nun das überraschende Gelbwerden des Farbstoffadsorbats beim Anfang der Silbertitration mittels KJ

Literatur S. 227.

in Gegenwart von *p*-Äthoxychrysoidin erklärt werden. Die Silberjodidteilchen besitzen eine positiv geladene Adsorptionsschicht, welche das Abstossen der Protonen und somit die Ausbildung des gelben Farbstoffmoleküls im Adsorbat verursacht. Die innerste Adsorptionsschicht des Adsorbats enthält also nach unserer Meinung jene Ionen und Moleküle, welche von den Eigenionen nicht abgestossen werden.

Der Indikationsmechanismus des als Adsorptionsindikator gebrachten *p*-Äthoxychrysoidins kann auch so aufgefasst werden, dass die Dissoziationskonstante dieses Indikators infolge Adsorption sich ändert. Mit anderen Worten, das Farbstoffadsorbat behält seine Eigenschaften als Säure-Base-Indikator, doch mit einem anderen Umschlagsgebiet, welch letzteres von der Konzentration der in der Lösung befindlichen Eigenionen abhängig ist. Dies beweisen unsere pH-Messungen die in Tabelle IX zusammengestellt sind. Wurde eine 0.001 *m* $AgNO_3$-Lösung (100 ml) mit 0.01 *m* KJ-Lösung bis zu 50 Äquivalent % versetzt, so war die Dissoziationskonstante des Farbstoffadsorbats $1.26 \cdot 10^{-4}$, beim Titrieren bis 90 Äquivalent % $2.8 \cdot 10^{-5}$, während die Konstante der Farbstoffbase in rein wässriger Lösung den Wert $3.2 \cdot 10^{-5}$ hat. Wurde die Silberlösung mit KJ in 110 Äquivalent % vermengt, so fanden wir für die Dissoziationskonstante den Wert $7.08 \cdot 10^{-9}$, und wenn der Jodidüberschuss 50 Äquivalent % war, so verminderte sich die Dissoziationskonstante auf den Wert $5.01 \cdot 10^{-9}$. Wie wir gesehen, anfangs erhöhte sich die Dissoziationskonstante des Adsorbats, demzufolge erschien der pH-Wert der Lösung, welcher in das Umschlagsgebiet des Indikators in rein wässriger Lösung hineinfällt, für das Farbstoffadsorbat schon als alkalisch. Während des Titrierens nimmt die Dissoziationskonstante fortdauernd ab, um in dem Äquivalenzpunkt sprunghaft einen Wert zu erreichen, bei welchem der Wasserstoffexponent der Lösung für das Farbstoffadsorbat ein saures Gebiet anzeigt. Wir wollen nicht versäumen auch an dieser Stelle darauf hinzuweisen, dass sich die Dissoziationskonstante des Farbstoffadsorbats auf weiteres Hinzufügen von KJ nach dem Äquivalenzpunkt bedeutend vermindert.

Man kann also den ganzen Indikationsvorgang so auffassen, dass wir während des Titrierens Farbstoffadsorbate als Säure-Base-Indikatoren von verschiedenen Umschlagsintervallen darstellen. Das Umschlagsintervall des Farbstoffadsorbats ändert sich ja ständig während der Titration und zwar sprunghaft in dem Äquivalenzpunkt, wie übrigens schon gezeigt wurde.

Der Endpunkt kann demgemäss bei der Silbertitration mittels KJ oder umgekehrt, auch potentiometrisch erfasst werden, wenn *p*-Äthoxychrysoidin vorhanden ist. Ist das nicht der Fall, so ist eine sprunghafte Änderung des pH-Wertes nicht zu erwarten bzw. nicht zu beobachten. Bei dieser Titration bedient man sich natürlich einer Glaselektrode als Indikatorelektrode.

FARBSTOFFADSORBATE ALS SÄURE-BASE-INDIKATOREN

Die Empfindlichkeit des an Silberhalogeniden adsorbierten *p*-Äthoxychrysoidins gegenüber den Wasserstoffionen gab uns den Gedanken, Farbstoffadsorbate

Literatur S. 227.

als Säure-Base-Indikatoren zu verwenden. Dieser Gedanke hat vorläufig nur theoretisches Interesse, wir hoffen aber, dass solche Indikatoren alsbald praktische Anwendung finden werden, da die Adsorbate nicht nur als Sole, sondern auch als koagulierte Niederschläge ihre Säure-Base-Empfindlichkeit beibehalten.

Wie schon in dieser Arbeit erwähnt, entstehen während des Titrierens einer Silberlösung mittels Jodidlösung in Gegenwart von *p*-Äthoxychrysoidin eine Reihe von Adsorbaten von verschiedener Säure-Base-Empfindlichkeit. Das auffallendste ist aber dabei, dass die entstandenen Indikatoradsorbate bei anderen pH-Werten ihre Farbe ändern als das *p*-Äthoxychrysoidin in wässriger Lösung. Mit anderen Worten, man kann Indikatoren verschiedener Empfindlichkeit mit demselben Indikatorfarbstoff herstellen, wenn man ein geeignetes Adsorbens wählt und die Eigenionen, sowie ihre Konzentrationen variieren. Vorläufig erstreckten sich unsere Untersuchungen nur auf die Silberhalogenide, als Adsorbentien, auf Silber- und Halogenid-Ionen, als Eigenionen und auf das *p*-Äthoxychrysoidin als Adsorptivum. Das Ziel war es eben festzustellen, in welcher Richtung und in welchem Grade das pH-Intervall des Adsorbatindikators durch die Abänderung der Eigenionen, und Konzentrationsverhältnisse derselben, verschoben werden kann. Aus unseren pH-Messungen ergab sich, dass die Oberfläche des Niederschlages, die sogenannte Wand, eine entscheidende Rolle in der Ausbildung des Farbstoffadsorbats besitzt. Werden *p*-Äthoxychrysoidinadsorbate an AgJ, AgBr und AgCl mit einem 50%igen Überschuss der Silberionen dargestellt, dann findet man, dass die Dissoziationskonstanten der Adsorbate verschieden sind. Die grösste Dissoziationskonstante besitzt das *p*-Äthoxychrysoidin als Adsorbat an AgJ, dann der Reihe nach, als Adsorbat an AgBr und AgCl. Die entscheidende Rolle der Adsorptionsoberfläche wurde ausserdem mit folgenden Versuchen bewiesen. 0.001 *m* Silberlösungen (100 ml) wurden in Gegenwart von 8 Tropfen *p*-Äthoxychrysoidin zuerst bis zu 90 Äquivalent % mit 0.01 *m* Chloridlösung und weiter bis zu 150 Äquivalent %, mit 0.01 *m* Jodidlösung versetzt. In einem anderen Versuche wurden Silberlösungen von gleicher Stärke in Gegenwart von demselben Indikator erst mit Jodid bis zu 90 Äquivalent %, dann mit Chloridlösung bis zu 150 Äquivalent % vermengt.

Im zweiten Fall wurde nach der Chloridzugabe mit Jodid weiter titriert. In dem ersten Versuch, wo das Silber erst mit Chlorid, dann mit Jodid titriert wurde, war das Resultat bezüglich der pH-Erhöhung, und Rötlichwerden des Reaktionsgemisches bis zu 90 Äquivalent % dasselbe, was uns schon aus früheren Versuchen bekannt war. Beim Weitertitrieren mit Jodid, blieb die Änderung dieselbe, als wenn wir mit Chloridlösung titriert hätten (Tabelle VIII, Fig. 2). In der zweiten Versuchsreihe, wo zuerst mit Jodid bis zu 90 Äquivalent % titriert wird, erhöht sich zwar etwas der pH-Wert, beim Weitertitrieren mit Chlorid bis 150 Äquivalent % blieb aber die Farbe des Adsorbatindikators gelb. Haben wir nun aber die Titration wieder mit Jodid fortgesetzt, begann die Lösung himbeerrot zu werden und die pH-Erhöhung entsprach auch der normalen Titration mit reiner Jodidlösung.

Literatur S. 227.

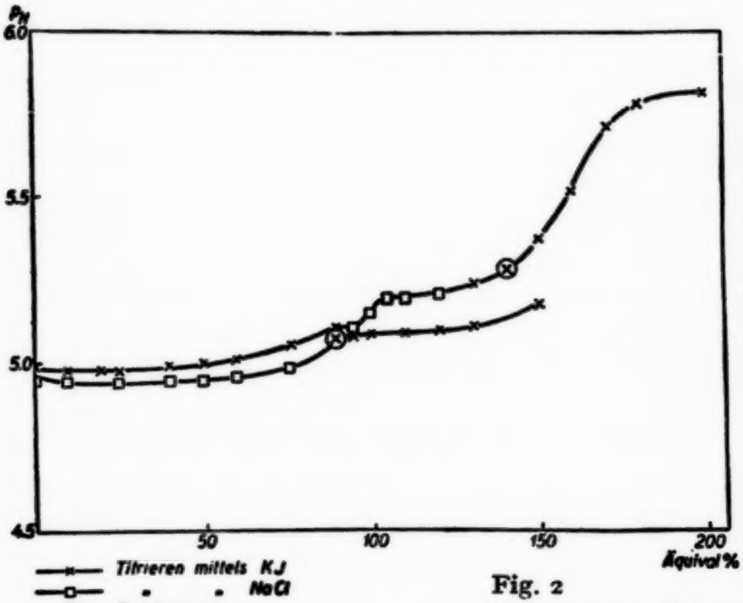


Fig. 2

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass die Adsorptionsoberfläche bezüglich der Ausbildung des Farbstoffadsorbats, das Umschlagsintervall inbegriffen, viel wichtiger ist, als der Umstand, welche Ionen und in welcher Konzentration vorhanden sind. Es ist aber noch wichtig zu wissen, dass die Stellen der am Silberhalogenid adsorbierten Farbstoffmoleküle schon in dem Moment der Adsorption festgelegt werden. Das heisst, dass die adsorbierten Moleküle ihre Plätze nicht verlassen; an den belegten Stellen kann also das Kristallgitter nicht weitergebaut werden. Somit

TABELLE VIIIa

WASSERSTOFFEXPONENT DER 0.01 *m* NaCl-LÖSUNG PH 5.46
WASSERSTOFFEXPONENT DER 0.01 *m* KJ-LÖSUNG PH 5.62
ANGEWANDTER INDIKATOR: *p*-ÄTHOXYCHRYSOIDIN

0.001 *m* $AgNO_3$ ml	Angewandt		PH des Reaktionsgemisches
	0.01 *m* NaCl Äquival. %	0.01 *m* KJ Äquival. %	
100	0		4.96
	10		4.96
	25		4.98
	40		4.98
	50		5.00
	60		5.00
	75		5.08
	90		5.08
		95	5.08
		98	5.10
		100	5.10
		102	5.10
		105	5.10
		110	5.10
		120	5.11
		130	5.12
		150	5.18

——— = Farbänderung

Literatur S. 227.

ist die Möglichkeit einer Diffusion der adsorbierten Moleküle nicht gegeben, sonst wäre eben der Endpunkt der Titration durch die zuletzt verwendeten Ionen bedingt, was aber nicht der Fall ist.

Als sehr interessant wirft sich die Frage auf, in welcher Stellung die Farbstoffmoleküle adsorbiert werden. Da die Farbstoffadsorbate nicht nur als Sole, sondern auch im koagulierten Zustand säure-base-empfindlich sind und in dieser Reaktion nach unserer Meinung der die Aminogruppen tragende Teil des Farbstoffmoleküls die Hauptrolle spielt, dürfte angenommen werden, dass die Adsorption mit dem die Äthoxygruppe tragenden Teil erfolgt. Somit ragen die Aminogruppen in die Lösung. Wir glauben diese Auffassung auch damit unterstützen zu können, dass das phenolisches OH tragende *p*-Oxychrysoidin als Adsorbatindikator nur zur Jodidtitration, nicht aber zur Silbertitration gebraucht werden kann. Wird nämlich Silber mittels Jodid titriert, so wird die Oberfläche des Silberjodids mit Silberionen belegt, dabei werden aber auch Farbstoffmoleküle adsorbiert. Da an der Adsorptionsoberfläche die positiv geladenen Silberionen und die mit ihren OH-Gruppen adsorbierten Farbstoffionen in relativ grosser Konzentration

TABELLE VIIIb

WASSERSTOFFEXPONENT DER 0.01 *m* NaCl-LÖSUNG pH 5.46
WASSERSTOFFEXPONENT DER 0.01 *m* KJ-LÖSUNG pH 5.62
ANGEWANDTER INDIKATOR: *p*-ÄTHOXYCHRYSOIDIN

0.001 *m* $AgNO_3$ ml	Angewandt		pH des Reaktionsgemisches
	0.01 *m* NaCl Äquival. %	0.01 *m* KJ Äquival. %	
		0	4.99
		10	4.98
		25	4.98
		40	5.02
		50	5.02
		60	5.04
		75	5.08
		90	5.10
	95		5.11
	98		5.14
	100		5.16
	102		5.18
	105		5.20
	110		5.20
	120		5.22
	130		5.25
		150	5.38
		160	5.52
		170	5.72
		180	5.80
		190	5.81

—— = Farbänderung

Literatur S. 227.

dicht nebeneinander sind, kann eine Reduktion des Silbers relativ schneller als sonst eintreten. Wahrscheinlich wird auch die Reaktionsfähigkeit der OH-Gruppe durch die Adsorptionskräfte erhöht.

Das pH-Intervall ist aber nicht bloss von der Adsorptionsoberfläche abhängig, es ist auch von den im Überschuss vorhandenen Eigenionen bedingt. Es wurde bereits gezeigt (Tabelle IX), dass die Dissoziationskonstanten der Adsorbatindikatoren erhöht werden, wenn die Eigenionen Kationen sind und erniedrigt werden wenn sie Anionen sind. Die Erklärung findet sich in der von uns mit pH-Messungen bewiesenen Tatsache, dass positive Ionen durch elektrostatische Kräfte die Protonen der in ihrer Nähe adsorbierten Farbstoffmoleküle abstossen. Die negativen Ionen dagegen üben eine anziehende Kraft auf die Protonen aus. Diese Wechselwirkung ist natürlich konzentrationsabhängig.

Wünscht man nun Farbstoffadsorbate als Säure-Base-Indikatoren zu verwenden, so müssen diese erst hergestellt werden. Zu diesem Behufe werden in einem 100-er Erlenmeyer-Kolben 10 ml 0.01 *m* $AgNO_3$-Lösung mit 50 ml ausgekochtem Wasser verdünnt und in Gegenwart von einem Tropfen *p*-Äthoxychrysoidin-Lösung (0.2%-ige alkoholische Lösung des Farbstoff-HCl-s) auf rötliche Farbe eingestellt. Nun vermengt man diese Lösung mit weiteren 6-8 Tropfen Indikatorlösung und mit so vielem 0.01 *m* KJ, KBr oder NaCl-Lösung, dass man zu dem Farbstoffadsorbat-Sol von dem gewünschten pH-Intervall gelangt. Über die Menge der anzuwendenden Alkalihalogenidlösung bekommt man Aufschluss aus der nachfolgenden Tabelle IX.

Aus den Angaben dieser Tabelle ist weiter ersichtlich, dass das pH-Intervall der während des Titrierens gebildeten Adsorbatindikatoren kleiner ist, als das Umschlagsgebiet des reinen *p*-Äthoxychrysoidins in wässriger Lösung. Eine

TABELLE IX

ADSORPTIVUM: *p*-ÄTHOXYCHRYSOIDIN

Adsorbens	Überschuss an Eigenionen Äquivalent %	Umschlagsintervall des Adsorbat-indikators pH	Dissoziations-Konstante K
AgJ	50% Ag	3.30–4.50	$1.26 \cdot 10^{-4}$
	10% Ag	3.90–5.20	$2.09 \cdot 10^{-5}$
	Äquiv. Punkt	5.50–8.50	$1.00 \cdot 10^{-7}$
	10% J	7.40–8.70	$7.08 \cdot 10^{-9}$
	50% J	7.70–8.90	$5.11 \cdot 10^{-9}$
AgJ	50% Ag	3.30–4.50	$1.26 \cdot 10^{-4}$
AgJ	50% J	7.70–8.90	$5.01 \cdot 10^{-9}$
AgBr	50% Ag	4.20–5.30	$1.78 \cdot 10^{-5}$
AgBr	50% Br	5.20–6.30	$1.78 \cdot 10^{-6}$
AgCl	50% Ag	4.50–5.50	$1.00 \cdot 10^{-5}$
AgCl	50% Cl	4.60–5.90	$2.24 \cdot 10^{-6}$

Ausnahme bildet der Adsorbatindikator in dem Äquivalenzpunkt, dessen Umschlagsgebiet sich auf 3 pH-Einheiten ausdehnt. Wir glauben diese Erscheinung damit erklären zu können, dass in der Nähe des Äquivalenzpunktes die durch die Konzentration der Eigenionen bedingten COULOMB'schen Kräfte, bzw. das Adsorptionspotential der Oberfläche eine weniger entscheidende Wirkung auf die Protonenaufnahme bzw. auf das Abstossen der Protonen auszuüben vermag.

Aus diesen Farbstoffadsorbaten verwendet man nun eine entsprechende Menge zu den Säure-Base-Titrationen. Wir möchten noch erwähnen, dass wir auch andere Niederschläge, als Adsorptionsmittel, darunter auch das $BaSO_4$ zur Herstellung von Adsorbatindikatoren erprobt haben. Diese Versuche sind eben im Gange, so dass über die Ergebnisse erst später berichtet wird. Es soll endlich auch die interessante Frage beantwortet werden, warum das *p*-Äthoxychrysoidin als Indikator nicht zur argentometrischen Bestimmung der Chloride und Bromide herangezogen werden kann. Es wurde gezeigt, dass sich beim Titrieren der Halogenide mittels Silberlösung in Gegenwart von *p*-Äthoxychrysoidin säure-baseempfindliche Adsorbatindikatoren bilden. Die pH-Intervalle dieser Adsorbatindikatoren bei der Jodidtitration liegen genug weit voneinander, wenn Jodid- oder Silberionen im Überschuss sind. Die Jodidtitration mittels Silbernitratlösung wird also gelingen. Diese nötige Differenz der pH-Intervalle besteht aber bei der Bromid- bzw. Chloridtitration nicht, darum versagt ein derartiger Titrationsversuch. Wir bleiben nämlich während der ganzen Titration im Umschlagsgebiet der gebildeten Adsorbatindikatoren.

BEMERKUNGEN ZU DER FAJANS'SCHEN THEORIE DER ADSORPTIONSINDIKATOREN

Im Laufe unserer Untersuchungen haben wir auch Titrationsversuche mit Eosin bzw. Fluorescein ausgeführt. Nach unserer Meinung wäre es vorteilhafter den Schwerpunkt der Theorie auf den schon von FAJANS aufgeworfenen Gedanken zu legen, dass das Löslichkeitsprodukt des auf der Oberfläche des Silberhalogenids infolge Adsorption ausgebildeten Silbereosinats bzw. Silberfluoresceinats in grossem Mass vermindert ist*. Die Adsorption des Indikators beginnt ja schon bei dem ersten Erscheinen des kolloidalen Silberhalogenids. Die von FAJANS beschriebene sprunghafte Adsorption kann nach unserer Auffassung so gedeutet werden, dass die Farbänderung durch die Bildung von Silbereosinat bzw. Silberfluoresceinat im Äquivalenzpunkt eingetreten ist. Auf diesem Adsorbat können nun weitere Eigenionen (Eosinat, Fluoresceinat) leicht adsorbiert werden. Es soll nicht vergessen werden, dass nur das nicht dissoziierte Silbereosinat bzw. Silberfluoresceinat eine spezifische Farbe haben. Sind sie dissoziiert, so tritt die Farbe der Farbstoffanionen zum Vorschein.

---

* Wir finden es nicht glücklich die Deformation der Ionen, besonders der Farbstoffionen, wie das in manchen Lehrbüchern zu finden ist, nur im Zusammenhang mit den FAJANS'schen Adsorptionsindikatoren zu betonen, da ja diese Erscheinung nicht nur bei den Adsorbaten, sondern vielmehr bei den meisten Reaktionen nachzuweisen ist.

Literatur S. 227.

Wir möchten noch erwähnen, dass die Dissoziation des Farbstoffadsorbats auch durch Erhitzen erreicht werden kann. Erhitzt man eine mit Silbernitrat in Gegenwart von Eosin austitrierte Bromidlösung, so verschwindet die karmezinrote Farbe um nach dem Abkühlen wieder zurückzukehren.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Verfasser haben den Reaktionsmechanismus der Farbänderung des Reaktionsgemisches untersucht, das ensteht, wenn *p*-Äthoxychrysoidin, als Adsorptionsindikator beim Titrieren von Silberlösungen mittels Halogenidlösung oder umgekehrt, verwendet wurde. Es wurde festgestellt, dass während des Titrierens Farbstoffadsorbate entstehen, deren Farbe von der Natur der Oberfläche, von den anwesenden Eigenionen und deren Konzentration abhängig ist. Die Farbstoffadsorbate selbst besitzen eine Säure-Base-Empfindlichkeit und können somit als Säure-Base-Indikatoren betrachtet werden. Dieses Verhalten ist besonders für Farbstoffadsorbate an AgJ kennzeichnend, wo im Äquivalenzpunkt die sprunghafte Farbänderung und die damit verbundene pH-Erhöhung (beim Titrieren des Silbers mit Jodid), bzw. pH-Erniedrigung (beim Titrieren des Jodids mit Silber) wahrzunehmen ist. Dieses Verhalten der Adsorbate steht also in Zusammenhang mit der Veränderung der Dissoziationskonstante des Farbstoffes infolge Bildung von Farbstoffadsorbaten als neue Indikatoren.

SUMMARY

This paper contains results of investigations made about the mechanism of colour change, when dilute silver nitrate solutions are titrated with alkali halides especially KJ or *vice versa* in the presence of *p*-ethoxychrysoidine as indicator. It is evident from the results obtained that dyestuff-adsorbates are formed on silver halides, the colour of which depends upon the properties of the surface, the own ions already present and their concentration. These dyestuff-adsorbates are sensitive for acid-base and can therefore be considered as indicators for acid-base reactions. This behaviour seems to be most characteristic of dyestuff-adsorbates on AgJ because on this adsorbate at the equivalence-point the sharpest colour change can be observed together with an increase (if silver is titrated with iodide) or decrease (if iodide is titrated with silver) of pH respectively. This behaviour is therefore connected with a change of the dissociation constant of the dyestuff caused by the formation of dyestuff-adsorbates as new indicators for acid-base reactions.

RÉSUMÉ

Les auteurs ont étudié le mécanisme du changement de coloration d'un indicateur d'adsorption, la *p*-éthoxychrysoïdine, lors du dosage des solutions d'argent par un halogénure, ou vice-versa. On a constaté que durant le dosage, il se produit des adsorptions de la matière colorante, dont la coloration obtenue dépend de la nature de la surface, des ions présents et de leur concentration. Ces adsorptions sont sensibles au pH et on peut les considérer comme indicateurs acide-base. Lors de cette adsorption de matière colorante, sur AgI en particulier, on constate au point d'équivalence un changement brusque de couleur, accompagné d'une élévation de pH (pour le dosage de l'argent par l'iodure) ou d'une diminution de pH (pour le dosage de l'iodure par l'argent). Ce comportement est lié au changement des constantes de dissociation de la matière colorante en solution lors de l'adsorption.

LITERATUR

[1] *Neuere massanalytische Methoden* (*Die chemische Analyse XXXIII. Band*) F. Enke Verlag, Stuttgart 1937, S. 175—222.
[2] E. Schulek und E. Pungor, *Anal. Chim. Acta*, 4 (1950) 109.
[3] E. Schulek und P. Rózsa, *Z. anal. Chem.*, 115 (1938) 195.

Eingegangen den 15. Oktober 1949

EXTRACTION DU CHLORURE ET DU PERRHENATE DE TETRAPHENYLPHOSPHONIUM PAR LE CHLOROFORME

par
SUZANNE TRIBALAT
Laboratoires de Chimie Physique de la Faculté des Sciences de Paris et de Chimie Analytique de l'Ecole Supérieure de Physique et Chimie, Paris (France)

INTRODUCTION

Un procédé de séparation du rhénium de ses minerais a été précédemment décrit et appliqué au problème pratique du dosage des traces de rhénium des molybdénites[1]. La séparation est effectuée par extraction du perrhénate de tétraphénylarsonium dans le chloroforme. Les ions $(C_6H_5)_4$ As^+ sont ajoutés aux ions perrhéniques sous forme d'une solution de chlorure de tétraphénylarsonium, sel neutre, soluble dans l'eau et totalement ionisé.

Dans le présent travail figure l'étude de l'extraction des ions perrhéniques par un composé analogue, le chlorure de tétraphénylphosphonium.

EXTRACTION DU CHLORURE DE TETRAPHENYLPHOSPHONIUM PAR LE CHLOROFORME

Pureté du réactif. L'analyse gravimétrique effectuée par addition d'ions perrhéniques ou perchloriques a montré que le réactif utilisé contient 87% de $(C_6H_5)_4$ P Cl.

Si le chlorure de tétraphénylphosphonium est complètement ionisé dans l'eau et présent dans le solvant uniquement à l'état de molécules R_4 P Cl(*), son partage entre l'eau et le chloroforme se fait suivant l'équilibre

$$R_4\,P^+ + Cl^- \rightleftarrows R_4\,P\,Cl_{CHCl_3}$$

$$\text{D'où } K = \frac{(R_4\ P^+)\ (Cl^-)}{(R_4\ P\ Cl)_{CHCl_3}} \qquad (1)$$

et le coefficient de partage apparent $d = \frac{(R_4\ P\ Cl)_{CHCl_3}}{(R_4\ P^+)} \cdot \frac{V_c}{V_e}$.

Dans ce cas l'extraction doit être d'autant meilleure qu'il y a plus d'ions

---

(*) En désignant par R_4 le radical $(C_6H_5)_4$.

Bibliographie p. 234.

Cl^- dans la solution et suivre la relation précédemment établie pour R_4 As Cl:

$$d = \frac{-K + a\frac{V_c}{V_e} + \sqrt{(K + a\,\frac{V_c}{V_e}) + 4\,Kc\,\frac{V_c}{V_e}}}{2\,K}$$

V_e, V_c : Volumes des phases aqueuse et chloroformique que l'on supposera égaux dans la suite.
a: concentration initiale en Cl^- de la phase aqueuse avant addition de réactif.
c: concentration initiale en réactif ramenée au volume de la phase aqueuse.

Détermination de la constante K

Contrairement à ce qui s'était produit dans le cas de R_4AsCl la valeur de K déterminée par mesure des solubilités de R_4 P Cl dans l'eau* et le chloroforme ne s'est pas trouvée vérifiée par les expériences ultérieures.
On a en effet:

$$K = \frac{(\text{solubilité dans l'eau en ion/g/l})^2}{(\text{solubilité dans le chloroforme en ion/g/l})} \sim \frac{\overline{0.9}^2}{0.85} \sim 1$$

par contre à partir de valeurs expérimentales de d correspondant à des concentrations connues de réactif et de chlorure, d'après:

$$K = \frac{a\,(1 + d) + c}{d\,(1 + d)}$$

on trouve une valeur constante $K \sim 4\cdot10^{-2}$.

Les expériences ont été faites pour des concentrations $5\cdot10^{-4} < c < 5\cdot10^{-3}$ assez faibles et $0 < a < 2$. R_4 P Cl est plus difficile à extraire que R_4 As Cl.

Mode opératoire. Des volumes égaux de chloroforme et d'eau de concentration c en R_4 P Cl et a en ClNa sont agités mécaniquement pendant une heure. Les deux phases sont séparées par décantation et R_4 P Cl dosé dans chaque phase par gravimétrie de R_4 P ReO_4.

Le tableau I donne les valeurs de d calculées à partir de la valeur $K \sim 4\cdot10^{-2}$ — dans différents domaines de concentration c et a — et les valeurs expérimentales correspondantes.

On voit que les résultats expérimentaux ne vérifient les résultats calculés, aux erreurs expérimentales près, que pour les concentrations $c < 5\cdot10^{-3}$.

Dans ce domaine de faibles concentrations, l'accord subsiste entre les résultats même dans le cas d'une forte concentration en ions Cl^-, ce qui permet d'éliminer l'hypothèse d'une dissociation incomplète de R_4 P Cl dans l'eau:

---

* La solubilité de R_4 P Cl dans l'eau est anormalement grande et semble varier beaucoup avec la température.

Bibliographie p. 234.

en effet, si on avait dans l'eau l'équilibre:

$$R_4\,P^+ + Cl^- \rightleftarrows R_4PCl_{eau} \quad (2) \qquad \text{avec } B = \frac{(R_4\,P^+)\,(Cl^-)}{(R_4\;P\;Cl)_{eau}} \quad (3)$$

on définirait alors le coefficient de partage apparent

$$d' = \frac{(R_4\;P\;Cl)_{CHCl_3}}{(R_4\,P^+) + (R_4\,P\,Cl)_{eau}} = \frac{d}{1 + \dfrac{(R_4\;P\;Cl)_{eau}}{(R_4\,P^+)}}$$

qui, plus petit que le coefficient d précédemment défini, devrait — lorsque $(R_4\;P^+)$ tend vers 0 — tendre vers la valeur constante $\frac{(R_4\,P\,Cl)_{CHCl_3}}{(R_4\,P\,Cl)_{eau}}$, le coefficient de partage vrai égal d'après (1) et (3) au rapport $\frac{B}{K}$.

TABLEAU I

c	a	d calculé (sans association)	d exp.	d calculé (avec association)	A
1.75 (sol. saturées)	0	6.1	≈ 1		<0
0.8	0	4.5	~ 7	11.5	3.6
0.4	0	2.7	≈ 5.5	6.8	14
0.3	0	2.3	5.2	5.3	29
0.2	0	1.8	3.8	3.8	31
0.1	0	1.2	2.2	2.1	37
$4 \cdot 10^{-2}$	0	0.62	0.9	0.9	32
$2 \cdot 10^{-2}$	0	0.35	0.45	0.45	32
$5 \cdot 10^{-3}$	0	0.11	0.12		
$2.25 \cdot 10^{-3}$	0	0.09	0.08		
10^{-3}	10^{-2}	0.27	0.29		
,,	10^{-1}	2	2 *		
,,	1	17	20 *		

Il serait donc possible par addition de beaucoup d'ions Cl^- de déplacer l'équilibre (2) de façon à ce qu'il n'y ait pratiquement plus de $R_4\;P^+$ et d'atteindre ainsi pour d la valeur limite constante $\frac{B}{K}$, donc la constante B de dissociation.

Or on constate qu'en présence de beaucoup de chlorure de sodium le coefficient

---

* Ces deux valeurs ont été calculées en tenant compte des coefficients d'activité d'après la formule approchée $d = \frac{a}{K} \times f_{(a)}$.

Bibliographie p. 234.

de partage d ne tend pas vers une limite mais obéit à la relation $d = \frac{a}{K} f_{(a)}$ qui suppose la dissociation complète. Donc si: $c = 10^{-3}$, $a = 1$, $d \sim 20$.

Il n'a pas été possible de suivre les valeurs de d pour de plus fortes concentrations en chlorure car la quantité de chlorure de tétraphénylphosphonium restant dans l'eau après extraction devient alors trop faible pour être titrée avec assez de précision.

On peut dire seulement que le coefficient de partage vrai $\frac{B}{K}$ est très supérieur à $d = 20$ ce qui donne $B \gg 1$; le calcul montre qu'à de telles valeurs de B correspondraient — même en solution concentrée — des coefficients de partage très peu différents de ceux calculés en supposant nulle la concentration $(R_4\ P\ Cl)_{eau}$

La dissociation de $R_4\ P\ Cl$ dans l'eau peut donc être considérée comme pratiquement totale.

Lorsque $c > 5 \cdot 10^{-3}$ les valeurs expérimentales de d sont plus élevées que les valeurs prévues par le calcul. Ce résultat pourrait s'expliquer en supposant qu'en solution assez concentrée la dissolution de $R_4\ P\ Cl$ dans le chloroforme donne lieu à des phénomènes d'association.

Si on suppose un équilibre:

$$n\ R_4\ P\ Cl_{CHCl_3} \rightleftarrows (R_4\ P\ Cl)_{n\ CHCl_3} \qquad (4)$$

le coefficient de partage apparent s'écrit:

$$d' = \frac{(R_4\ P\ Cl)_{CHCl_3} + n((R_4\ P\ Cl)_n)_{CHCl_3}}{(R_4\ P^+)} = d + \frac{n((R_4 P\ Cl)_n)_{CHCl_3}}{(R_4\ P^+)} \text{ d'où } d' > d$$

En supposant $n = 2$, on pose d'après (4) $A = \frac{((R_4\ P\ Cl)_2)_{CHCl_3}}{(R_4\ P\ Cl)_{CHCl_3}}$ (5)

on a $c = (R_4\ P^+) + (R_4\ P\ Cl)_{CHCl_3} + 2\ ((R_4\ P\ Cl)_2)_{CHCl_3}$

$$\text{d'où } A = \frac{cK^2 - K^2\ (R_4\ P^+) - K\ (R_4\ P^+)^2}{2\ (R_4\ P^+)^4} \text{ avec } (R_4\ P^+) = \frac{c}{d+1}.$$

Si à l'aide de cette relation on essaye d'évaluer A à partir des coefficients de partage expérimentaux réunis par une accolade dans le tableau I on trouve bien pour A une valeur constante ~ 32 — aux erreurs expérimentales près. Réciproquement les valeurs de d calculées à partir de la valeur $A = 32$ coïncident alors avec les valeurs expérimentales précédentes.

La constance de A est bien établie mais sa valeur absolue reste incertaine car on a choisi pour K la valeur moyenne $4 \cdot 10^{-2}$ qui a dû être déterminée dans un

Bibliographie p. 234.

domaine de faible concentration où les dosages de R_4 P Cl sont moins précis. D'autre part on n'a tenu compte que d'une façon très grossière des coefficients d'activité.

Malgré ces réserves il semble cependant d'après les résultats que l'on puisse supposer la présence de molécules associées $(R_4\ P\ Cl)_2$ dans le chloroforme en équilibre avec les molécules simples. Le phénomène d'association devient négligeable pour des concentrations $c \leqslant 5 \cdot 10^{-3}$.

En milieu très concentré $c > 0.4$ M le coefficient de partage s'écarte de plus en plus de celui attendu d'après les hypothèses précédentes. La valeur de A n'est plus constante. Au lieu de croître de façon continue, d passe par un maximum et décroît ensuite jusqu'au rapport des solubilités du sel dans le chloroforme et dans l'eau. Ces phénomènes au voisinage de la saturation, liés à la grande solubilité du sel dans l'eau n'ont pas été expliqués.

EXTRACTION DU PERRHENATE DE TETRAPHENYLPHOSPHONIUM

On admet que le composé organique de rhénium est totalement ionisé dans l'eau et qu'il se dissout dans le chloroforme à l'état de molécules $R_4\ P\ ReO_4$. Ces hypothèses seront vérifiées par l'expérience. Dans ces conditions, lorsqu'on agite du perrhénate de tétraphénylphosphonium avec de l'eau et du chloroforme, il s'établit l'équilibre suivant entre les deux phases:

$$R_4\ P^+ + ReO_4^- \rightleftarrows R_4\ P\ ReO_{4\,CHCl_3} \text{ avec}$$

$$K^1 = \frac{(ReO_4^-)\ (R_4\ P^+)}{(R_4\ P\ ReO_4)_{CHCl_3}} \text{ et } D = \frac{(R_4\ P\ ReO_4)_{CHCl_3}}{(ReO_4^-)}$$

d'où $D = \frac{1}{K'}\ (R_4\ P^+)$ (6) en supposant égaux les volumes des deux phases et en confondant l'activité des ions R_4P^+ avec leur concentration.

Le coefficient de partage D est donné dans le cas général par l'équation du troisième degré établie pour l'extraction de R_4 As ReO_4 (1); en effet, dans les cas pratiques les solutions sont toujours assez diluées pour qu'on puisse négliger l'association du réactif dans le chloroforme.

En considérant seulement le cas simple où l'extraction du rhénium est effectuée en présence d'un excès de réactif:

$$D = \frac{1}{K'} \quad \frac{-(a + K) + \sqrt{(a + K)^2 + 4\,Kc}}{2}$$

Simplifications.

— Si la concentration en Cl^- est grande $D = \frac{K}{K'}\ \frac{c}{a\ f_{(a)}}$

— S'il n'y a pas de chlorure et que le réactif soit presque totalement dans la phase aqueuse: $D = \frac{c}{K'}$

Bibliographie p. 234.

DÉTERMINATION DE LA CONSTANTE K'

Le coefficient de partage de R_4 P ReO_4 a été déterminé pour des phases aqueuse et chloroformique saturées en précipité: 20 ml d'eau, 20 ml de chloroforme et un excès de précipité fraîchement préparé ont subi une agitation mécanique de quelques heures; les solutions sont saturées.

$$K' = \frac{(\text{solubilité dans l'eau en ion/g/l})^2}{(\text{solubilité ds le chloroforme en ion/g/l})}$$

$$K' \sim \frac{(0.5 \cdot 10^{-4})^2}{10^{-3}} \sim 2.5 \cdot 10^{-6} \text{ d'où } \frac{K}{K'} \sim 1.6 \cdot 10^4.$$

Cette valeur de K' a été vérifiée par plusieurs déterminations expérimentales du coefficient de partage D pour des concentrations variées en rhénium, réactif et chlorure.

Il est maintenant possible de calculer le coefficient de partage de R_4 P ReO_4 pour des concentrations c, c' et a correspondant à des cas pratiques, et de comparer l'extractibilité des ions perrhéniques par les 2 réactifs R_4 P Cl et R_4 As Cl.

D'une façon générale, d'après les formules, l'extraction du rhénium par un réactif du type précédent sera d'autant meilleure que

1. la constante K' sera plus petite, c'est-à-dire la solubilité du composé formé R_4 M ReO_4 plus grande dans le chloroforme et plus faible dans l'eau.
2. la constante K sera plus grande, c'est-à-dire la solubilité du réactif plus petite dans le chloroforme et plus grande dans l'eau.

or:

$$K_{R_4\,P\,Cl} \sim 4 \cdot 10^{-2} \quad K'_{R_4\,P\,ReO_4} \sim 2.5 \cdot 10^{-6} \quad \frac{K}{K'} \sim 1.6 \cdot 10^4$$

$$K_{R_4\,As\,Cl} \sim 5 \cdot 10^{-3} \quad K'_{R_4\,As\,ReO_4} \sim 5 \cdot 10^{-7} \quad \frac{K}{K'} \sim 10^4$$

Les constantes sont toutes les deux plus élevées dans le cas des dérivés du phosphore, aussi doit-on considérer les deux cas suivants:

a. il y a beaucoup de Cl^-; $D \sim \frac{K}{K'} \frac{c}{a}$, l'extraction du rhénium par R_4 P Cl est alors la meilleure. Ex: $a = 10^{-1}, c = \frac{1}{2} \cdot 10^{-2}$ M (valeur choisie pour le dosage), $D_{R_4\,As\,ReO_4} \sim 500$, $D_{R_4\,P\,ReO_4} \sim 800$.

b. il n'y a pas de Cl^-; $D \longrightarrow \frac{c}{K'}$, il vaut mieux utiliser R_4 As Cl.

Ex: $c = \frac{1}{2} \cdot 10^{-2}$ M, $D_{R_4\,As\,ReO_4} \sim 6250$, $D_{R_4\,P\,ReO_4} \sim 1800$.

Bibliographie p. 234.

Cependant dans ce dernier cas la diminution du coefficient de partage quand on passe d'un réactif à l'autre n'a pratiquement pas d'influence: une extraction à 1/2000 près est du point de vue de l'analyste aussi satisfaisante qu'une extraction à 1/6000.

On conclut donc que pour extraire et doser les traces de rhénium il est possible d'utiliser le chlorure de tétraphénylphosphonium aussi bien que le chlorure de tétraphénylarsonium.

Remarque. Si l'extraction du rhénium est faite en l'absence de Cl^- l'excès de réactif R_4 P Cl reste à 10% près dans la phase aqueuse (d $\sim$ 0,1), tandis que dans les mêmes conditions R_4 As Cl se partage beaucoup plus également entre les deux phases (d $\sim$ 0.62). On utilisera donc R_4 P Cl quand on souhaitera éviter la présence d'un trop grand excès de réactif accompagnant le rhénium extrait, par exemple dans le cas de l'analyse spectrographique de l'élément au moyen des R.X.

RÉSUMÉ

Pour séparer et doser les traces de rhénium présent dans les produits naturels on peut utiliser le chlorure de tétraphénylphosphonium aussi bien que le chlorure de tétraphénylarsonium. Le perrhénate organique formé est extrait par le chloroforme. En solution concentrée dans ce solvant le nouveau réactif R_4 P Cl semble donner lieu à des phénomènes d'association — mais ceux-ci peuvent être négligés aux faibles concentrations utilisées pour l'extraction des ions perrhéniques.

SUMMARY

Tetraphenylphosphonium chloride or tetraphenylarsonium chloride can be used to separate and to determine traces of rhenium in natural products. The organic perrhenate formed is extracted with chloroform. In concentrated solutions of this solvent the new reagent R_4 P Cl seems to originate association phenomena, but these can be disregarded at the low concentrations used for the extraction of the perrhenate ions.

ZUSAMMENFASSUNG

Zur Isolierung und Bestimmung von Spuren von Rhenium in Naturstoffen kann Tetraphenylphosphoniumchlorid oder Tetraphenylarsoniumchlorid verwendet werden. Das gebildete organische Perrhenat wird mit Chloroform extrahiert. In konzentrierter Lösung scheint das neue Reagens R_4 P Cl in diesem Lösungsmittel Assoziationserscheinungen zu bewirken; bei den geringen zur Extraktion der Perrhenationen verwendeten Konzentrationen können diese Erscheinungen aber vernachlässigt werden.

BIBLIOGRAPHIE

[1] S. Tribalat, *Anal. Chim. Acta*, 3 (1949) 113.
Ann. Chim., 4 (1949) 323.

Reçu le 17 octobre 1949

DER TÜPFELNACHWEIS VON KIESELSÄURE DURCH REDUKTION VON SILICOMOLYBDÄNSÄURE

von

E. VAN DALEN UND G. DE VRIES

Chemisches Laboratorium der Freien Universität, Amsterdam (Niederlande)

Die von **Parmentier**[2] beschriebene Silicomolybdänsäure wurde schon von **Jolles und Neurath**[3] zur kolorimetrischen Bestimmung der Kieselsäure in Wasser verwendet. **Oberhauser und Schormüller**[1] benutzten die Reduzierbarkeit des am Si komplex gebundenen Mo (VI) durch Sn (II) in alkalischer Lösung zum empfindlichen Nachweis der Kieselsäure.

Gutzeit[5] verwendete dieselbe Reaktion in einer unscharf beschriebenen Ausführung. **Feigl und Krumholz**[4] führten die Reaktion in Form einer Tüpfelreaktion aus, sowohl auf Filtrierpapier wie in einem Mikroporzellantiegel; zur Reduktion verwendeten sie Benzidin in ungefähr neutraler Lösung. Der "*Second Report*"[6] erwähnt die Reduktion mit Stannochlorid in salzsaurer Lösung mit nachherigem Zusatz von Lauge.

Viele Misserfolge mit der Tüpfelreaktion in der Ausführung nach **Feigl und Krumholz** im Porzellantiegelchen nach vorheriger Abtrennung der Kieselsäure mittels Verflüchtigung als SiF_4 veranlassten uns zu einer näheren Untersuchung zur Auffindung einer verlässlichen Ausführung.

Weil die Reaktion in der Ausführung nach dem "*Second Report*"[6] immer positiv ist (infolge der Reduktion der überschüssigen freien Molybdänsäure durch das Stannochlorid in saurer Lösung), haben wir uns zunächst auf die Ausführung nach **Feigl und Krumholz** beschränkt. Dabei konnte die Reduktion auf Filtrierpapier nicht verwendet werden, wie aus dem Folgenden ohne Weiteres klar werden dürfte.

Feigl[7] gibt für die Reaktion folgende Vorschrift: In einem Mikrotiegel wird ein Tropfen der Probelösung (nicht stärker sauer als 0.5 *n* HNO_3) mit einem Tropfen einer 3.5%igen Lösung von Ammonmolybdat in 1.3 *n* HNO_3 versetzt; die Lösung wird über einem Drahtnetz bis zum Blasenwerfen erhitzt und nach vollständiger Abkühlung wird ein Tropfen einer 0.05%igen Lösung von Benzidin in 10%iger Essigsäure und hernach einige Tropfen einer gesättigten Natriumacetatlösung hinzugefügt. Eine Blaufärbung zeigt Kieselsäure an.

Bekanntlich[7] geben viele Tiegel, namentlich in der Wärme, an eine Molyb-

Literatur S. 241.

dänsäurelösung Kieselsäure ab. Ausserdem enthält der Probetropfen HF, wenn eine Abtrennung der Kieselsäure über SiF_4 vorhergegangen ist; die HF wird ebenfalls Kieselsäure aus der Tiegelglasur in Lösung bringen können. Darum haben wir die Reaktion auf einem Plättchen oder einer Tüpfelplatte aus Perspex* ausgeführt. Letztere kann man sich leicht herstellen indem man eine Platte aus Perspex auf eine Tüpfelplatte aus Porzellan legt und mit einem warmen Reagenzglas das Perspex in die Vertiefungen eindrückt. Die Porzellanplatte diente uns bei den Reaktionen als weisser Hintergrund.

Es zeigte sich, dass auch bei Ausführung auf Perspex die Blindversuche öfters positiv ausfielen; ungefähr mit einer Farbintensität wie von 1 μg SiO_2. Negative Blindversuche wurden erhalten wenn die Salpetersäure durch Salzsäure, Schwefelsäure (beide pro analysi), 4*n* Essigsäure oder Eisessig ersetzt wurde. Bei allen weiteren Versuchen wurde daher ausschliesslich mit Eisessig angesäuert; diese hat bei sehr häufiger Prüfung niemals einen positiven Blindversuch ergeben.

Die Empfindlichkeit der Reaktion erwies sich als von der Benzidinkonzentration abhängig; darum gebrauchten wir nicht eine 0.05%ige, sondern eine 0.2%ige Lösung von Benzidin in 10%iger Essigsäure, nahezu wie FEIGL UND KRUMHOLZ[4] früher vorgeschrieben hatten. Das Benzidin wurde durch Umfällen des Acetates aus salzsaurer Lösung mittels Natriumacetat gereinigt; durch diese Reinigung wird die Haltbarkeit der Reagenzlösung bedeutend verbessert.

Mit Rücksicht auf die vielen positiven Blindversuche nach Ansäuern mit Salpetersäure verwendeten wir nicht eine salpetersaure, sondern eine schwach ammoniakalische Ammonmolybdatlösung; diese ist viel besser haltbar als eine wässerige.

Weil das Perspex nicht mit konzentrierter Essigsäure erwärmt werden kann, wurde die Reaktion bei gewöhnlicher Temperatur in folgender Weise ausgeführt.

Auf einer Tüpfelplatte aus Perspex wird der Probetropfen mit 1 Tropfen Eisessig und 1 Tropfen Ammonmolybdatlösung versetzt; nachdem die abgeschiedene Molybdänsäure durch Rühren mit einem Platindraht wieder in Lösung gebracht ist, wird 1 Tropfen Benzidinlösung und schliesslich Natriumacetat in fester Form zugefügt. Eine Blaufärbung zeigt Kieselsäure an.

Empfindlichkeit: 0.3–0.5 μg in 1 Tropfen von 0.05 ml ($1 : 10^5$, $D = 10^{-5}$).

Die Probelösung war hergestellt durch Verdünnung einer Wasserglaslösung, deren Kieselsäuregehalt gravimetrisch bestimmt worden war.

Bekanntlich verursachen alle Verbindungen, die mit Molybdänsäure Komplexe bilden, eine Störung indem sie eine positive Reaktion ergeben. Borsäure, selbst in einer Menge von 5 mg zugesetzt, ergibt weder eine positive Reaktion noch eine verminderte Empfindlichkeit.

Bisher scheint nicht bekannt zu sein, dass auch das Fluoridion in erheblichem Masse stören kann, indem es merkliche Mengen Kieselsäure maskiert. Bei der quantitativen Bestimmung der Kieselsäure mittels Komplexbildung mit Molybdänsäure hat diese Störung schon die erforderte Aufmerksamkeit gefunden[9]; sie wird gewöhnlich durch Zugeben von Borsäure aufgehoben. Diese Störung ist deshalb wichtig, weil die Kieselsäure häufig durch Überführung mittels H_2SO_4 und NaF in SiF_4 von den störenden Verbindungen getrennt wird; auch werden die meisten Silikate durch dieselben Reagenzien leicht aufgeschlossen. Das SiF_4 wird dann in einem Wassertropfen aufgefangen; in diesen Probetropfen gelangen dann aber auch grössere Mengen HF.

---

* Andere durchsichtige oder weisse, kieselsäurefreie Kunststoffe sind gewiss auch für die Reaktion geeignet.

Literatur S. 241.

Zur Prüfung der quantitativen Verhältnisse wurden einige Versuchsreihen ausgeführt, in denen der silikathaltige Probetropfen auf der Tüpfelplatte vorher mit einem Tropfen einer Natriumfluoridlösung bekannter Konzentration versetzt wurde, worauf die Reaktion genau in der oben beschriebenen Weise folgte.

Negative Reaktion wurde gefunden mit

μg SiO_2	1	10	100
in Anwesenheit von μg F' über	80	200	500

Mit kleineren Mengen F' blieb die Reaktion positiv, sie war aber erheblich geschwächt. Vergrösserung der Molybdatmenge ergab kaum Verbesserung: mit 100 μg SiO_2 und 500 μg F' war die Reaktion mit 1 Tropfen 40%iger Ammonmolybdatlösung schwach positiv, wie mit 1 μg SiO_2 ohne F'; mit 1 mg F' und 100 μg SiO_2 war sie wieder negativ. Aus den Gewichtsverhältnissen bei diesen Versuchen geht hervor, dass nicht das Mo, sondern das Si durch das F' maskiert wird.

Die Störung kann erheblich verringert werden, indem das überschüssige F' durch Zusatz von $MgSO_4$, $CaCl_2$, $Ca(NO_3)_2$, $BaCl_2$, $ZrOCl_2$ oder $Th(NO_3)_4$ (alle in Lösung) oder von fester H_3BO_3 gebunden wird. Die besten Resultate ergaben die beiden Calciumsalze; jedoch war auch mit diesen die Empfindlichkeit der Reaktion noch nicht befriedigend.

Sehr gut wurde die Störung aufgehoben mittels eines Tropfens einer 15%igen Lösung von $BeCl_2.4H_2O$. Das Salz war zuvor kieselsäurefrei gemacht durch Fällung der Kieselsäure in derselben Weise wie im Falle der quantitativen Kieselsäurebestimmuneg[8]. In Anwesenheit von 1 mg F' konnte 1 μg SiO_2 noch nachgewiesen werden, eine grössere Menge F' erhöht dagegen die Grenzkonzentration.

Anschliessend bestimmten wir die Empfindlichkeit der Reaktion in der meist angewandten Ausführungsform mit Verflüchtigung des Si durch Überführung in SiF_4 mittels H_2SO_4 und NaF. Zur Erzielung einer gut reproduzierbaren Empfindlichkeit führten wir die Umwandlung in einem zylindrischen Bleitiegel aus (innerer Durchmesser 13 mm, Tiefe 18 mm), der oben einen Kragen hatte, mit welchem er in einen auf einem weithalsigen Erlenmeyerkolben liegenden Wasserbadring gehängt wurde. Die HF wurde genau dosiert indem nicht festes NaF, sondern eine 4%ige Lösung gebraucht wurde. Das NaF war ebenfalls kieselsäurefrei hergestellt.

Im Bleitiegel wurden dem Tropfen der Silikatlösung 10 Tropfen konzentrierte Schwefelsäure und 1 Tropfen NaF-lösung zugegeben; nach Vermischen durch Umschwenken wurde der Tiegel mit einem Perspexplättchen bedeckt, an dem ein kleiner Wassertropfen hing. Nach Erhitzung des Tiegels während 5 Minuten im Dampfstrom auf dem Erlenmeyerkolben wurde der Wassertropfen auf die Tüpfelplatte gebracht und 1 Tropfen $BeCl_2$-Lösung zugesetzt, worauf die Reaktion wie oben ausgeführt wurde.

Empfindlichkeit: 1–2 μg SiO_2 im Tropfen (1 : 2.5 × 10^4, D = $10^{-4.4}$). Ohne Anwendung von $BeCl_2$ liegt die Empfindlichkeit über 50 μg SiO_2 im Tropfen.

Ein Vergleich dieser Zahl mit den oben erwähnten, gesondert bestimmten Zahlenverhältnissen der Störung zeigt, dass bei der von uns gewählten Weise des Erhitzens ungefähr die Hälfte der HF in den Tropfen destilliert und dass ebenfalls ungefähr die Hälfte des SiO_2 in den Tropfen gelangt. Es ist einleuchtend, dass grobe Fehler entstehen werden, wenn das Plättchen mit dem Wassertropfen nicht gut anschliessend auf dem Tiegel liegt; dieser Umstand kann bei direkter Erhitzung mit einem Flämmchen leicht eintreten indem das Perspex zu heiss wird und sich krumm zieht; deshalb ist u.E. das Dampfbad vorzuziehen.

Auch die Aufschliessung wird von Borsäure nicht beeinflusst; eine Menge von 10 mg derselben im Reaktionsgemisch im Bleitiegel lässt die Empfindlichkeit des Nachweises unverändert und verursacht wieder keine positive Reaktion. Ein Verbrauch der HF durch Verwandlung in BF_3 macht sich also nicht störend bemerkbar.

Kieselsäure in weniger reaktiver Form (viele Silikate) erfordert eine länger andauernde Erhitzung oder eine höhere Temperatur; gegebenenfalls wird mehr HF verdampfen und also mehr NaF notwendig sein. Entweder wäre dann die Menge des $BeCl_2$ zu vergrössern oder der Überschuss des F' wäre aus dem Probetropfen zu entfernen, etwa durch Fällung in schwach alkalischer Lösung. Jedenfalls dürfte eine nähere Kontrolle nicht unterbleiben. Meistens wird eine vorhergehende Aufschliessung durch Schmelzen mit ganz wenig NaOH die beste Arbeitsweise sein.

Schliesslich haben wir die Reduktion der Silicomolybdänsäure mit Stannochlorid näher untersucht. Diese Reduktion soll nicht in saurer[6] sondern in alkalischer Lösung stattfinden, wie OBERHAUSER UND SCHORMÜLLER[1], die die Reduktion in grossem Volumen ausführten, nach sorgfältiger Prüfung ausführlich dargelegt haben.

In Abwesenheit von F' erhielten wir mit der folgenden Arbeitsweise verlässliche Ergebnisse. Nach der Bildung der Silicomolybdänsäure in essigsaurer Lösung auf der Tüpfelplatte wird die Lösung durch Streichen mit einem V2A-stählernen Mikrospatel in die nächste Vertiefung hinübergebracht, in welche zuvor 3 Tropfen alkalische Stannitlösung gebracht sind (2% Stannochlorid in 20%igem NaOH);

Literatur S. 241.

während der Überführung wird gut gerührt. Die Empfindlichkeit ist 0.3 μg im Tropfen, also praktisch dieselbe wie bei der Reduktion mit Benzidin. Mit verdünnterer Lauge fällt der Blindversuch öfters schwach positiv aus, wohl durch Reduktion von freier Molybdänsäure in sauer reagierenden Schlieren, die bei Vermischung von sehr kleinen Flüssigkeitsmengen von verschiedener Reaktion ja leicht gebildet werden können.

Auch bei dieser Ausführung des Nachweises wird das Si von F′ maskiert und zwar sind die dabei geltenden Gewichtsverhältnisse nahezu dieselben wie bei Reduktion mit Benzidin.

Wenn aber der saure Tropfen berylliumhaltig ist, wird beim Vermischen mit der Stannitlösung ein Gel gebildet; je langsamer sich dieses wieder löst, um so stärker positiv ist die Reaktion im Blindversuch; negative Blindversuche werden ganz zufällig. Aus diesem Grunde ist diese Reaktion nicht brauchbar zum Nachweis von SiO_2 in Anwesenheit von F′, was ein wesentlicher Nachteil gegenüber dem Nachweis mit Benzidin ist.

Wir fassen die Hauptsachen betreffs der untersuchten Reaktion wie folgt zusammen:

Nötigenfalls wird das SiO_2 mit H_2SO_4 und einer genau dosierten Menge NaF wie oben beschrieben in SiF_4 übergeführt und dies in einem Wassertropfen hydrolysiert.

Dem Probetropfen werden auf einer Tüpfelplatte aus Perspex zugesetzt: 1 Tropfen Berylliumchloridlösung (nur wenn F′ anwesend ist), 1 Tropfen Eisessig und 1 Tropfen Ammonmolybdat; nach Rühren mit einem Platindraht bis sich die abgeschiedene Molybdänsäure wieder gelöst hat, wird ein Tropfen Benzidinlösung und nachher festes Natriumacetat zugegeben. Eine Blaufärbung zeigt Kieselsäure an.

Empfindlichkeit:

In Abwesenheit von F′

0.3–0.5 μg in 1 Tropfen von 0.05 ml ($1 : 10^5$, $D = 10^{-5}$);

in Anwesenheit von 1 mg F′

1 μg in 1 Tropfen ($1 : 5 \cdot 10^4$, $D = 10^{-4.7}$);

bei Aufschliessung mit 10 Tropfen H_2SO_4 und 1 Tropfen NaF-lösung wie oben beschrieben

1–2 μg SiO_2 in 1 Tropfen ($1 : 2.5 \cdot 10^4$, $D = 10^{-4.4}$).

Reagenzien.

Für die Überführung in SiF_4:

H_2SO_4	konzentriert
NaF	4 % in Wasser

Literatur S. 241.

Für den Nachweis des SiO_2:

$BeCl_2.4H_2O$	15 % in Wasser
Eisessig	
Ammonmolybdat	15 % in $\frac{n}{2}$ NH_3
Benzidinacetat	0.2 % in 10%iger Essigsäure
Natriumacetat	

Die vier wässerigen Lösungen der Reagenzien werden in Gefässchen aus Perspex aufbewahrt.

Alle Reagenzien müssen sorgfältig auf Abwesenheit von Kieselsäure geprüft werden.

ZUSAMMENFASSUNG

Der Tüpfelnachweis der Kieselsäure durch Reduktion von Silicomolybdänsäure ist ein verlässlicher, wenn die Reduktion mit Benzidin auf einer Tüpfelplatte aus Perspex unter Verwendung sorgfältig geprüfter, kieselsäurefreier Reagenzien ausgeführt wird. Empfindlichkeit: $D = 10^{-6}$.

Erhebliche Mengen Fluorionen maskieren die Kieselsäure; Berylliumchlorid hebt diese Störung auf und ergibt wieder fast dieselbe Empfindlichkeit. Borsäure stört nicht.

Für die Reduktion mit Stannit in alkalischer Lösung wurde eine Vorschrift ausgearbeitet. Die Störung durch Fluorid kann aber bei dieser Reaktion nicht mittels $BeCl_2$ aufgehoben werden.

SUMMARY

The spot test of silicic acid by reduction of silicomolybdic acid is reliable if the reduction is performed by means of benzidine on a spot plate of Perspex and if carefully checked reagents free from silicic acid are used. Sensitivity: $D = 10^{-6}$.

The reaction is prevented by fluoride ions if present in considerable quantities; this interference is annulled by addition of berylliumchloride; the sensitivity is then nearly the same as before. Boric acid does not interfere.

For the test by reduction of the complex by means of stannite in alkaline solution a method is elaborated. However with this reaction the disturbing effect of fluoride ions cannot be annulled by beryllium chloride.

RÉSUMÉ

La stilliréaction de l'acide silicique par réduction de l'acide silicomolybdique est une réaction sûre si l'on fait la réduction au moyen de benzidine sur une plaque à godets en Perspex, en utilisant des réactifs soigneusement contrôlés et exempts d'acide silicique. Sensibilité: $D = 10^{-6}$.

L'acide silicique est masqué par des quantités notables d'anions fluorhydriques. Cette perturbation est éliminée par le chlorure de glucinium, la sensibilité restant la même à peu près. L'acide borique ne gêne pas.

Une méthode a été élaborée pour la réduction par le stannite de sodium en milieu alcalin. Cependant en réalisant cette réaction on ne peut pas éliminer l'effet gênant de l'anion fluorhydrique au moyen de $BeCl_2$.

Literatur S. 241.

LITERATUR

[1] F. Oberhauser und J. Schormüller, *Z. anorg. Chem.*, 178 (1929) 381.
[2] F. Parmentier, *Compt. rend.*, 94 (1882) 213.
[3] A. Jolles und F. Neurath, *Z. angew. Chem.*, 11 (1898) 315.
[4] F. Feigl und P. Krumholz, *Mikrochemie, Pregl-Festschrift* (1929) p. 82.
[5] G. Gutzeit, *Helv. Chim. Acta*, 12 (1929) 739.
[6] International Committee on New Analytical Reactions and Reagents of the International Union of Chemistry, *Reagents for Qualitative Inorganic Analysis*, New York-Amsterdam 1948, p. 297. P. E. Wenger, R. Duckert et Mlle Y. Rusconi, *Traité de Chimie analytique minérale*, Genève 1946, p. 355.
[7] F. Feigl, *Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen*, Leipzig 1938, S. 336.
[8] F. P. und W. D. Treadwell, *Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie II, Quantitative Analyse*, 11. Aufl., Wien 1946, S. 414.
[9] G. N. Cade, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 17 (1945) 372, und viele andere.

Eingegangen den 27. Oktober 1949

DIE REDUKTORBÜRETTE, EIN HILFSMITTEL BEI VOLUMETRISCHEN BESTIMMUNGEN

von

H. FLASCHKA

Entwicklungslaboratorium der Fa. A. Zankl Söhne, Farben- und Lackwerke, Graz-Gösting (Österreich)

Eine große Zahl massanalytischer Bestimmungsmethoden, die ausgezeichnete Resultate liefern, wird in der Laboratoriumspraxis nur selten verwendet, weil sie wegen der Unbeständigkeit der Masslösungen häufigen Nachstellens des Titers oder großen apparativen Aufwandes bedürfen. So wird z.B. die Rücktitration von Permanganat oder Bichromat mit Eisen (II) Sulfatlösung wegen deren Unbeständigkeit nur ungern vorgenommen. Die so vielseitig verwendbare Masslösung von Titan (III) chlorid wird relativ selten gebraucht, weil man dazu einen Kippschen-Apparat (bei exakten Titrationen sogar deren zwei) benötigt. Aber selbst unter Kohlendioxyd stehend, nimmt der Wirkungswert der Lösung ziemlich rasch ab.

Die Reduktorbürette (im folgenden als R-Bürette bezeichnet) ist ein einfaches Hilfsmittel um diesen Übelständen sicher Abhilfe zu schaffen. Der Grundgedanke ist, nach Art des JONES-Reduktors das für die Titration wesentliche Ion unmittelbar vor der Titration in die niederwertige Stufe überzuführen. Im einfachsten Falle verfährt man wie folgt.

Eine normale Bürette (50 ml) wird an der Verjüngung über dem Hahn mit einem Bausch Glaswolle versehen. Dann füllt man bis zum Teilstrich 32 die Bürette mit Cadmiumgriess (wegen der Überspannung des Wasserstoffes zweckmäßiger granuliertes Cadmiumamalgam) oder Silberpulver. Gießt man in die Bürette nunmehr eine Eisensulfatlösung, die keineswegs nur Ferroion enthalten muß, so fließt unten eine konstante Eisen (II) Lösung aus. Besonders eindrucksvoll ist die Titration mit Titanlösung. Füllt man farblose Titan (IV) Lösung in die Bürette, so kann mit violetter Titan (III) Lösung konstanten Titers titriert werden.

Diese eben beschriebene einfache Art der R-Bürette hat den Nachteil der Beschränkung des Volums auf 30 ml. Legt man Wert auf einen größeren Raum, dann empfiehlt es sich in die Bürette zwischen Teilstrich 50 und den Hahn ein Stück Rohr von ca 20 cm Länge einzuschmelzen, das zur Aufnahme des Reduktionsmittels dient.

Für den Gebrauch der Bürette sind einige Punkte von Bedeutung.

1. Der Austritt der Masslösung hat langsam zu erfolgen, um komplette Reduktion zu gewährleisten (ca 3 Tropfen pro Sekunde).
2. Die Masslösung muß im Reduktionspulver blasenfrei stehen. Man zieht sie dazu bei wenig geöffnetem Hahn von unten in die Bürette, indem oben stark gesaugt wird. Die Entlüftung ist auf diesem Wege vollständig.
3. Die Masslösungen dürfen nicht zu stark sauer sein, anderenfalls bei längerem Stehen unter Umständen Wasserstoffblasen entstehen, die beim Entweichen unkontrollierbare Meniskusverschiebungen verursachen.

Nachstehend seien einige Titrationsergebnisse mit Eisen (II)- und Titan (III) Lösungen angeführt.

Die *n*/10-Eisenlösung wurde durch Lösen einer berechneten Menge von MOHRschem Salz hergestellt. Vor dem Auffüllen wurde ca 1/3 des Eisens durch Zugabe von Permanganat oxydiert. Die aus der R-Bürette fließende Lösung hatte den aus der Einwage berechneten Titer (Tabelle I). Man hat es in der Hand, eine *n*/10 Eisenlösung, die alles Eisen in dreiwertiger Form enthält, nach Wunsch als Eisen (II) oder Eisen (III)-Lösung zu verwenden, je nachdem man bei der Titration eine R-oder gewöhnliche Bürette gebraucht.

TABELLE I

TITRATIONEN MIT *n*/10 EISENSULFAT AUS DER R-BÜRETTE

		n/10 $FeSO_4$	Indikator
Gehalt von $K_2Cr_2O_7$:	Cr_2O_3 ber. 51.67%	51.7%	Diphenylaminsulfonsäure
„ „ $KMnO_4$:	jodometrisch 95.3%	95.8%	— „ —
Vorgelegt:			
n/10 $KMnO_4$ 23.65 ml		23.64 ml	Ferroin
n/10 $K_2Cr_2O_7$ 20.00 ml		20.01 ml	Diphenylaminsulfonsäure
n/10 $Ce(SO_4)_2$ 16.16 ml		16.15 ml	Ferroin

Eine *n*/20 Titanlösung wurde wie folgt hergestellt. Die berechnete Menge Titandioxyd *p.a.* wurde mit Kaliumhydrogensulfat aufgeschmolzen, die erhaltene Schmelze in verdünnter Schwefelsäure gelöst und aufgefüllt. Die Titrationen wurden ohne Kohlendioxydstrom durchgeführt. Der lange Bürettenspitz tauchte möglichst tief in den Titrierkolben; vor der Bestimmung wurden einige Spatelspitzen Natriumhydrogenkarbonat in die Lösung gebracht. Über die Resultate einiger Bestimmungen, die mit dieser Lösung und der R-Bürette durchgeführt wurden, gibt Tabelle II Aufschluß.

TABELLE II

BESTIMMUNGEN VON EISEN MIT *n*/20 TITAN (III)-LÖSUNG AUS DER R-BÜRETTE (INDIKATOR AMMONIUMTHIOCYANAT)

mg Fe		Differenz	
berechnet	gefunden	in mg	in %
12.3	12.4	+0.1	+0.81
15.0	15.1	+0.1	+0.66
29.3	29.2	−0.1	−0.34
75.2	75.5	+0.3	+0.40
75.2	75.3	+0.1	+0.13

Fe % in Ferromangan nach ZIMMERMANN-REINHARDT 15.23 gefunden 15.21
Fe_2O_3 % in Ocker ,, ,, ,, 8.00 ,, 8.00

Die angeführten Werte lassen kaum einen Wunsch offen. Darüber hinaus steht zu erwarten, daß mit Hilfe der R-Bürette noch weitere volumetrische Methoden vereinfacht werden können oder unter Umständen mit der Einführung neuer Masslösungen (z.B. reduzierte Uran-, Molybdän- usw. Lösungen) zu rechnen ist.

Zusatz bei der Korrektur (28 III 1950). Die Unzulänglichkeiten in der Beschaffung von Literatur haben es mit sich gebracht, dass mir erst während der Drucklegung vorstehender Arbeit eine Literaturstelle: H. SCHÄFER, *Naturforschung und Medizin in Deutschland* 1939-1946, Band 29, Analytische Chemie, S. 43, in die Hände gekommen ist. Der Autor bringt dort für Fe (II)-Lösungen die Einbringung von Silberpulver in Büretten in Vorschlag, worauf hiermit ordnungshalber hingewiesen sei.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wird gezeigt, dass durch Verwendung einer Bürette (R-Bürette), die in ihrem unteren Teil Kadmiumgriess oder Silberpulver als Reduktionsmittel enthält, einwandfreies Titrieren mit Masslösungen, deren Titer unbeständig ist, möglich wird. Beleganalysen für Titrationen mit Eisen (II)- und Titan (III)-Lösung sind angeführt.

SUMMARY

It is shown that precise titrations can be performed with solutions of varying titer provided that a burette be used, which contains in its lower part cadmium or silver powder as reducing agent ("R-Bürette").

The results of titrations using solutions of Fe^{II} and Ti^{III} are quoted as examples.

RÉSUMÉ

L'auteur démontre que l'on peut effectuer des titrations précises avec des solutions de titre variable grâce à l'emploi d'une burette ("R-Bürette") renfermant, dans sa partie inferieure, de la poudre de cadmium ou d'argent comme moyen de réduction. De cette manière le titre de ces solutions pour l'analyse par oxydo-réduction ne varie pas.

Quelques exemples d'analyse à l'aide de solutions de fer(II) et de titane(III) sont donnés.

Eingegangen den 26. Dezember 1949

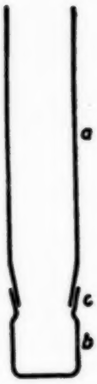
EINE GRAVIMETRISCHE BESTIMMUNGSMETHODE MIT ZENTRIFUGIERTIEGELN

von

G. BECK

Medizinisch-chemisches Institut der Universität Bern (Schweiz)

Die für gravimetrische Bestimmungen erzeugten Niederschläge werden bekanntlich auf Filtern oder Filtertiegel durch Filtrieren gesammelt, getrocknet und geglüht. Bei amorphen oder gelatinösen Niederschlägen, die ausserdem 10 Mal und mehr ausgewaschen werden müssen, dauert dies sehr lange, und bei Verwendung von Filtertiegeln mit Benutznung der Saugpumpe verstopfen die Niederschläge die poröse Platte sehr oft mehr oder weniger. Die Papierfilter können ausserdem Spuren von Elementen durch Adsorption zurückhalten. Zu präparativen Zwecken ist man daher immer mehr zum Zentrifugieren übergegangen, und es war naheliegend dieses Hilfsmittel auch für gravimetrische Bestimmungen anzuwenden.



Zu diesem Zweck wurde ein Zentrifugiertiegel* konstruiert, der in nebenstehender Figur abgebildet ist. Das Zentrifugierrohr *a* steckt mit dem Schliff *c*, der nicht zu kurz sein soll, in einem Tiegel *b* aus Pyrexglas oder Porzellan, der bei genügender Wandstärke und nicht allzu hoher Tourenzahl, den Druck aushält, wie durch Versuche ausprobiert wurde. Der Schliff hält bei gutem Sitz dicht, es wird höchstens zwischen die Schliffflächen Flüssigkeit hineingepresst. Man kann diese aber auch mit etwas Isoamylalkohol, oder Acetylentetrabromid oder bei Tiegeln, die geglüht werden, mit Paraffinöl einreiben.

Zur Ausführung der gravimetrischen Bestimmung wird die Flüssigkeit, ohne abzuwarten, bis sich der Niederschlag abgesetzt hat, in die Röhre mit aufgesetztem Tiegel gegossen, abzentrifugiert, und der Niederschlag beim Auswaschen mit einem Glasstab aufgerührt. Nach dem Auswaschen wird der Tiegel von der Röhre abgetrennt und getrocknet, oder geglüht. Tiegel aus gutem Pyrexglas können bis 700° erhitzt werden. Mit dieser Methode kann man selbst gelatinöse Niederschläge rasch aus der Lösung abtrennen, auch kann man die Methode für präparative Zwecke benützen, denn die Niederschläge sind leicht aus den kurzen Tiegeln entfernbar. Es gibt aber Niederschläge, wie z.B. das Ammoniumphosphormolybdat, die in Spuren durch die Oberflächenspannung am Meniskus festgehalten werden. Man kann die Verluste herabsetzen, wenn man eine 1 cm hohe Schicht Aceton in das Rohr auf die Lösung giesst. Gelatinöse oder amorphe Niederschläge lassen sich dagegen anstandslos zentrifugieren.

---

* Bezugsquelle: Firma C. Kirchner A.G., Bern

Die Tiegel sollen mit ihrem flachen Boden in einer Zentrifugierhülse mit ebenfalls flachem Boden stehen, und seitlich ca 0.5 mm Abstand haben, sonst werden sie eingeklemmt und zusammengedruckt.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wird eine gravimetrische Bestimmungsmethode beschrieben, bei der die Niederschläge in ein Rohr, an dessen unterem Ende ein Tiegel aufgeschliffen ist, abzentrifugiert werden. Der Tiegel wird nachher abgenommen, getrocknet und allenfalls geglüht. Die Methode eignet sich besonders für die Bestimmung von amorphen, gelatinösen Niederschlägen und für präparative Zwecke.

SUMMARY

A new gravimetric method is described. The precipitate is separated by centrifuging in a tube to the bottom of which a crucible is attached by a ground joint. Then the crucible is removed, dried and eventually calcined. This method is especially suitable for the determination of amorphous and gelatinous precipitates and for preparations.

RÉSUMÉ

L'auteur propose une nouvelle méthode de dosage gravimétrique. Le précipité, se trouvant dans un tube, à la partie inférieure duquel est fixé un creuset, est centrifugé. Le creuset est ensuite séparé du tube, séché et éventuellement calciné. Cette méthode convient en particulier pour les dosages de précipités amorphes et gélatineux et lors de préparations.

Eingegangen den 7. November 1949

DIE VERWENDUNG VON THIOACETAMID IN DER QUANTITATIVEN ANALYSE

I. DIE BESTIMMUNG DES ANTIMONS

von
H. FLASCHKA UND H. JAKOBLJEVICH
Institut für anorganische und analytische Chemie der Universität Graz
(Vorstand: Prof. Dr A. MUSIL) (*Österreich*)

A. ALLGEMEINES

Quantitative Bestimmungen durch Fällung von Metallionen mittels Schwefelwasserstoff sind für zahlreiche Elemente ausgearbeitet worden. Die bis 1939 auf diesem Gebiete gesammelten Erfahrungen wurden von E. BRENNECKE[1] gesammelt und in einer Monographie veröffentlicht. Meist umgeht man diese Art der Bestimmungen, die alle wegen der langen Dauer des Einleitens von Schwefelwasserstoff sehr zeitraubend sind und im einzelnen verschiedene Nachteile aufweisen. Vor allem handelt es sich bei Vorliegen geringer Mengen von Sulfid um die Schwierigkeit diese, teilweise oft hartnäckig am Einleitungsrohr haftenden Niederschläge quantitativ auf Filter zu bringen. Der oft mitfallende elementare Schwefel ist nicht immer einfach zu entfernen, ganz abgesehen davon, dass das Arbeiten mit Schwefelwasserstoff an sich nicht sonderlich angenehm ist. Man verwendet daher die Sulfidfällungen weniger zu quantitativen Bestimmungen als vielmehr zu Trennungen, die auf anderem Wege nicht zu bewerkstelligen sind. Die genannten Hauptschwierigkeiten können, wie zu zeigen sein wird, durch die Verwendung von Thioacetamid unschwer weitgehend ausgeschaltet werden.

Versuche, den gasförmigen Schwefelwasserstoff in der qualitativen und quantitativen Analyse durch Stoffe zu ersetzen, die in fester oder flüssiger Form der Probelösung zugesetzt werden und hier Schwefelwasserstoff entwickeln, sind schon alt. DIETZE[2] hat hierzu die Thioessigsäure empfohlen, aber gleichzeitig Nachteile aufgezeigt, die bei der Verwendung dieser Verbindung auftreten. Die Geruchsbelästigung ist kaum geringer als bei Schwefelwasserstoff, die Substanz ist nicht billig und erleidet in stark salzsaurer Lösung leicht eine Zersetzung, wobei sich elementarer Schwefel abscheidet. Demgegenüber teilt TARUGI[3] mit, dass er Thioessigsäure zu quantitativen Fällungen jahrelang in seinem Laboratorium mit Erfolg verwendet hat*).

---

* Die Originalarbeiten konnten leider nicht eingesehen werden, sodass eine eingehende Beurteilung der Ergebnisse an Hand der Beleganalysen nicht möglich war.

Literatur S. 255.

SELVATICI[4] griff später auf diese Arbeiten zurück und entwickelte einen qualitativen "H_2S-Gang" unter Verwendung von Thioessigsäure. CLARK UND HERMANCE[5] verwendeten dieselbe Verbindung zur Abscheidung von Arsen im Mikromasstabe in zugeschmolzenen Röhrchen. Zur Durchführung einer Cadmium-Zink-Trennung nahmen CHALLUPNY UND BREISCH[6] Thioharnstoff in Gebrauch, der aber nur in alkalischer Lösung unter Schwefelwasserstoffabspaltung zersetzt wird.

In jüngster Zeit haben BARBER UND GRZESKOWIAK[7] Thioacetamid für die qualitative Analyse vorgeschlagen. Sie weisen auf folgende Vorteile hin: Billigkeit, Handelsprodukt, leichte Reindarstellung, kaum eine Geruchsbelästigung und rasche Bildung der Niederschläge.

Thioacetamid wurde zum Nachweis von Schwermetallen in pharmazeutischen Präparaten vorher schon von IWANOW[8] angewandt. WAWILOW[9] hat unter Verwendung von Thioacetamid einen Mikronachweis für Wismut ausgearbeitet.

Es stand zu erwarten, dass nach all dem Gesagten, der Gebrauch von Thioacetamid auch in der quantitativen Analyse erhebliche Vorteile bieten müsste, was im Laufe der Untersuchungen, über die zu berichten ist, vollauf bestätigt wurde. Im besonderen war es ein Punkt, der zu berechtigten Hoffnungen Anlass gab. Bei der Zersetzung des Thioacetamides entsteht der Schwefelwasserstoff unmittelbar in der Fällungsflüssigkeit. Es war durchaus möglich, dass die mit dem Schwefelwasserstoff *in statu nascendi* sich bildenden Sulfide in einer Form anfallen würden, die sich auf ihre weitere Behandlung günstig auswirkt, z.B. Ausbleiben des Kolloidalwerdens beim Waschen (bei Antimon) oder Wegfall des Verbleibens eines kleinen Restes von reduziertem Ion bei Molybdän u.a.m. Zudem bietet die Verwendung von Thioacetamid die Möglichkeit die Menge des zugesetzten "Schwefelwasserstoffs" zu dosieren, was bei den Trennungen für die Verarbeitung des Filtrates nicht unwesentlich ist.

B. DURCHFÜHRUNG DER VERSUCHE UND DISKUSSION

1. Lösungen

Das Thioacetamid wurde in 2 %iger wässeriger Lösung angewendet. Die Lösung ist fast geruchlos und verschlossen lange haltbar.

Zur Analyse gelangten Lösungen von Antimon (III)-Ion, die wie folgt bereitet wurden:

a. Antimontrioxyd *p.a.* wurde bei 110° getrocknet. Eine gewogene Menge der Substanz wurde in Salzsäure gelöst und auf ein bestimmtes Volumen gebracht. Die Salzsäure war so bemessen, dass die fertige Lösung an HCl $2n$ war.

Der Titer der Lösung wurde titrimetrisch mit Bromat und gravimetrisch durch Fällung mit Schwefelwasserstoff und anschliessender Überführung in Tetroxyd auf Übereinstimmung mit der Berechnung aus der Einwage geprüft.

b. Kaliumantimonyltartrat wurde in Wasser gelöst. Die Ermittlung des Gehaltes erfolgte wie bei a angegeben.

Literatur S. 255.

Die Bemessung der Probelösungen erfolgte aus einer Bürette mit $^1/_{10}$ ml-Teilung.

2. *Bestimmung als rotes Sulfid*

Die Probelösung wird in ein Becherglas gebracht und durch Verdünnen mit Wasser (Lösung a), bzw. Zusatz von Salzsäure (Lösung b) auf einen HCl-Gehalt von ca 1 *n* gebracht. Hierbei entsteht in der Trichloridlösung eine Trübung, die beim nachfolgenden Erwärmen wieder verschwindet. Die Lösung wird nun (mit Uhrglas zugedeckt) bis zum beginnenden Blasenwerfen erhitzt und mit Thioacetamidlösung versetzt. Es bildet sich augenblicklich eine gelbe Trübung, die innerhalb weniger Sekunden dunkelrot wird. Nun nimmt man das Glas vom Feuer. Der Niederschlag setzt sich rasch ab und nach wenigen Minuten kann die noch warme Lösung filtriert werden. Hierbei soll ein schwacher Geruch von Schwefelwasserstoff über der Lösung wahrnehmbar sein, was das untrügliche Zeichen für einen ausreichenden Zusatz an Fällungsmittel ist. (Für 10 mg Sb_2S_3 werden theoretisch 0.336 ml einer 2 %igen Thioacetamidlösung gebraucht.) Ein Überschuss von 20-30 % über die theoretische Menge ist auch bei grossem Volumen ausreichend.

Der sehr leicht filtrierbare Niederschlag wird mit kaltem Wasser ausgewaschen. Die beim Waschen des mit Schwefelwasserstoff gefällten Sulfides auftretende Trübung des Filtrates (vergl. BRENNECKE l.c.) bleibt bei der mit Thioacetamid erhaltenen Fällung aus. Tiegel mit Niederschlag wird nunmehr bei 110° vorgetrocknet und anschliessend im Kohlendioxydstrom bei 280-300° weiterbehandelt*). Die rote Modifikation geht hierbei in ein graphitähnliches Pulver über, das nach Abkühlen im CO_2-Strom zur Auswage gebracht wird. Die auf diesem Wege erhaltenen Resultate sind in Tabelle I und II angeführt.

Die Zusammenstellung zeigt eindeutig, dass die Werte zu niedrig liegen, wenngleich ein Fehler von 0.8 % in keinem Falle überschritten wird. Die rote

TABELLE I

BESTIMMUNG DES ANTIMONS ALS ROTES SULFID; GEFÄLLT AUS AN HCl 1 *n* LÖSUNG VON $SbCl_3$ (1 ml ENTSPRICHT 4.98 mg Sb_2S_3); GETROCKNET BEI 280-300° IM CO_2-STROM

Sb_2S_3 in mg		Differenzen	
berechnet	gefunden	mg	%
74.7	74.5	-0.2	-0.26
124.5	123.8	-0.7	-0.56
149.4	149.1	-0.3	-0.20
249.0	247.8	-1.2	-0.48
249.0	247.9	-1.1	-0.44

---

* Wir verwendeten hierzu die bei GINSBERG[10] beschriebene, sehr handliche Apparatur.

TABELLE II

BESTIMMUNG DES ANTIMONS ALS ROTES SULFID; GEFÄLLT AUS AN HCl 1 *n* LÖSUNG VON ANTIMONYLTARTRAT (1 ml ENTSPRICHT 5.158 mg Sb_2S_3); GETROCKNET BEI 280–300° IM CO_2-STROM

Fällungsvolumen in ml	Sb_2S_3 in mg		Differenzen	
	berechnet	gefunden	mg	%
75	154.8	154.2	-0.6	-0.39
200	154.8	154.1	-0.7	-0.45
75	206.4	205.1	-1.3	-0.63
200	206.4	205.4	-1.0	-0.49
75	257.9	256.3	-1.6	-0.61
200	257.9	256.1	-1.8	-0.69

Modifikation enthält nach Untersuchungen von BECKETT[11] ca 1 % nicht auswaschbares Chlor, wenn aus an HCl 1*n* Lösung gefällt wird. Dieses Chlor bewirkt ein Abdestillieren von Antimontrichlorid (vergl. SIMON UND NETH[12]).

Die Bestimmung geht sehr rasch vonstatten. (Je nach Menge 20-30 Minuten). Wenn kein besonderer Wert auf hohe Genauigkeit gelegt wird, kann diese Art der Bestimmung empfohlen werden. Hervorzuheben ist noch, dass das Fällungsvolumen von untergeordneter Bedeutung ist, wie aus Tabelle II hervorgeht.

3. Bestimmung als schwarzes Sulfid

Die Untersuchungen von BECKETT (l.c.) zeigten, dass die schwarze Modifikation des Antimontrisulfides bei Fällung aus an Salzsäure 2 *n* Lösung im Maximum 0.3 % nicht auswaschbares Chlor im Niederschlag enthält. Demgemäss müssen auf diesem Wege bessere Werte zu erhalten sein. Die Fällung wird wie folgt vorgenommen:

Die Lösung wird durch Verdünnen oder Zusatz von Salzsäure auf ca 2-3 *n* an diesem Reagens gebracht und am besten in einem möglichst hohen Becherglas (mit Uhrglas bedeckt) bis eben zum Sieden erhitzt. Dann fällt man mit 2 %iger Thioacetamidlösung im Überschuss und lässt auf siedendem Wasserbad oder kleiner Flamme stehen, bis sich der anfänglich rote Niederschlag in die schwarze, kristalline Form umgewandelt hat, was sich durch zeitweiliges Schütteln beschleunigen lässt. Nun verdünnt man mit etwas Wasser unter Hinzufügen von wenig Thioacetamid, wobei noch etwas orangerotes Sulfid nachfällt, das aber bald in die schwarze Form übergeht. Man stellt nun beiseite und lässt abkühlen, bis die Lösung handwarm geworden ist. Das Abkühlen kann auch durch Zugabe von kaltem Wasser rascher erreicht werden, wenn die Vermehrung des Filtratvolumes nicht anderweitig unerwünscht ist. Ein leichter gelber Schleier in der Flüssigkeit, der bei Zusatz von Wasser bisweilen auftritt, ist auf die Genauigkeit der Bestimmung ohne Einfluss. Nach dem Filtrieren wird mit kaltem Wasser gewaschen, wobei die Verwendung von wenig

Alkohol das Ablösen der an der Wand haftenden Niederschlagsteilchen erleichtert.

Die weitere Verarbeitung des Niederschlages kann nach zwei Arten vorgenommen werden:

α. Das blosse Trocknen des Niederschlages bei 120° allein führt wegen geringer Mengen von ausgeschiedenem elementaren Schwefel zu erhöhten Werten. Löst man aber den Schwefel, dessen Übergang in die lösliche Form durch Trocknen bei 120° erreicht wird, durch kochenden Schwefelkohlenstoff, der anschliessend mit Alkohol entfernt wird, heraus, so werden, sofern die Menge des Niederschlages nicht zu gross war, vorzügliche Werte erhalten. Die maximale Menge liegt bei ca 150 mg Sb_2S_3. Grössere Mengen verlangen ein langes Kochen im Schwefelkohlenstoff (1-2 Stunden). Die Ergebnisse sind in Tabelle III enthalten.

TABELLE III

BESTIMMUNG DES ANTIMONS ALS SCHWARZES SULFID; GEFÄLLT AUS AN HCl 2–3 *n* LÖSUNG VON $SbCl_3$ (1 ml ENTSPRICHT 5.000 mg Sb_2S_3); GETROCKNET BEI 120°, SCHWEFELEXTRAKTION MIT SCHWEFELKOHLENSTOFF

Sb_2S_3 in mg		Differenzen		
berechnet	gefunden	mg	%	
15.0	15.1	+0.1	+0.66	
50.0	49.9	—0.1	—0.20	
75.0	75.1	+0.1	+0.13	
100.0	99.9	—0.1	—0.10	
125.0	125.0	±0.0	±0.00	
150.0	150.4	+0.4	+0.27	
250.0	250.5	+0.5	+0.08	nach sehr langem Kochen in CS_2
500.0	500.8	+0.8	+0.16	

β. Universeller anwendbar, weil nicht an die Menge der Auswage gebunden, ist das Trocknen im CO_2-Strom, das in der früher beschriebenen Art vorgenommen wird. Die so erhaltenen Resultate lassen an Genauigkeit nichts zu wünschen übrig. In keinem Falle übersteigt der Fehler ± 0.2 mg (Tabelle IV), eine Abweichung, die bereits innerhalb der Wägegenauigkeit liegt.

Um auch einige Werte von Fällungen aus stark verdünnten Lösungen zu erhalten, wurde die Stammlösung auf das Zehnfache verdünnt. Die Ergebnisse liegen keinesfalls anders. Sie sind in Tabelle V angeführt.

4. *Die massanalytische Bestimmung*

Die Titration von Antimon (III)-lösungen mit Bromat ist unschwer mit hoher Genauigkeit durchzuführen. Es sollte daher auch noch untersucht werden, inwieweit die mit Thioacetamid erhaltenen Fällungen einer massanalytischen Bestimmung zugänglich sind. Der durch Kombination dieser beiden Methoden erzielte Zeitgewinn (für technische Bestimmungen oft ausschlaggebend, aber

TABELLE IV

BESTIMMUNG DES ANTIMONS ALS SCHWARZES SULFID; GEFÄLLT AUS AN HCl 2-3 *n* LÖSUNG VON $SbCl_3$ (1 ml ENTSPRICHT 5.000 mg Sb_2S_3); GETROCKNET BEI 280-300° IM CO_2-STROM

Sb_2S_3 in mg		Differenzen	
berechnet	gefunden	mg	%
38.3	38.4	+0.1	+0.26
60.3	60.5	+0.2	+0.33
71.9	71.8	—0.1	—0.14
73.7	73.7	±0.0	±0.00
125.0	124.9	—0.1	—0.08
250.0	250.2	+0.2	+0.08
250.0	249.8	—0.2	—0.08
500.0	499.8	—0.2	—0.04

auch sonst erwünscht) wird hier, wenn es sich um Trennungen handelt, besonders gross.

Erprobt wurde die Titration nach Auflösen des Niederschlages in Salzsäure und Schwefelsäure. Das Lösen in Salzsäure geht sehr rasch vonstatten, wenn man die Hauptmenge, des in der roten Form vorliegenden Sulfides, mit Wasser aus dem Porzellantiegel herausspritzt und die geringen Reste unter durchsaugen von konzentrierter Salzsäure herauslöst. Der Niederschlag wird nun unter Erwärmen in (ca 6*n*) Salzsäure gelöst, wobei man, zur Vermeidung des Abdestillierens geringer Mengen Antimontrichlorides, die Lösung reichlich mit Ammonchlorid versetzt. Ist das Lösen vollzogen, wird mit Wasser verdünnt und der Schwefelwasserstoff ausgekocht. Eine völlige Vertreibung des Gases ist schwer erreichbar, sodass die Werte dieser Titration immer um ein geringes zu hoch

TABELLE V

BESTIMMUNG DES ANTIMONS ALS SCHWARZES SULFID; GEFÄLLT AUS AN HCl 2-3 *n* LÖSUNG VON $SbCl_3$ (1 ml ENTSPRICHT 0.500 mg Sb_2S_3); GETROCKNET BEI 280-300° IM CO_2-STROM

ml Lösung	Sb_2S_3 in mg		Differenzen	
	berechnet	gefunden	mg	%
20	10.0	10.1	+0.1	+1.0
25	12.5	12.5	±0.0	±0.00
30	15.0	15.0	±0.0	±0.00
50	25.0	25.0	±0.0	±0.00
100	50.0	50.2	+0.2	+0.40
150	75.0	74.8	—0.2	—0.26
200	100.0	100.2	+0.2	+0.20
400	200.0	199.8	—0.2	—0.10

Literatur S. 255.

TABELLE VI

BESTIMMUNG DES ANTIMONS DURCH TITRATION DES IN HCl GELÖSTEN ROTEN SULFIDES MIT 0,1 *n* $KBrO_3$ - LÖSUNG

Sb in mg		Differenzen	
berechnet	gefunden	mg	%
53.8	54.1	+0.3	+0.55
71.7	71.8	+0.1	+0.14
89.6	90.2	+0.6	+0.66
107.5	108.0	+0.5	+0.46
179.2	180.0	+0.8	+0.44

erhalten werden (Tabelle VI). Der von G. LUFF[13], zur Entfernung der letzten Spuren Schwefelwasserstoff, für die Permanganattitration empfohlene Zusatz von Quecksilberchlorid führte hier zu keiner Verbesserung.

Bessere Ergebnisse erzielt man, wenn der Niederschlag in Schwefelsäure gelöst wird, was allerdings etwas längere Zeit in Anspruch nimmt. Man stellt hierzu den Tiegel in ein Becherglas passender Grösse, das einige ml Schwefelsäure enthält und gibt etwas von der Säure auch in den Tiegel. Beim anschliessenden Erwärmen geht die rote Form des Sulfides unter teilweisem Lösen in die schwarze Modifikation über, die sich dann allmählich klar löst. Nach Abkühlen wird vorsichtig mit Wasser verdünnt, der Tiegel aus dem Glase entfernt und abgespült. Nach Zusatz von Salzsäure wird wie üblich titriert (Tabelle VII).

Die bisherigen Ausführungen galten ausschliesslich für das Antimon in seiner dreiwertigen Form. Die Fällung des Antimons (V) gibt nur geringe Unterschiede in der Methodik. Man fällt wie bereits beschrieben und führt im CO_2-Strom bei 280-300° in Sb_2S_3 über, wobei der überschüssige Schwefel abdestilliert. Die Fehler liegen in der gleichen Höhe, wie bei der Bestimmung des Antimons (III). Von der Anführung einiger Ergebnisse kann daher abgesehen werden; dies umso mehr als die höherwertige Form dem Analytiker verhältnismässig selten vorliegt.

TABELLE VII

BESTIMMUNG DES ANTIMONS DURCH TITRATION DES IN H_2SO_4 GELÖSTEN ROTEN SULFIDES MIT 0,1 *n* $KBrO_3$ - LÖSUNG

Sb in mg		Differenzen	
berechnet	gefunden	mg	%
53.8	53.9	+0.1	+0.19
71.7	71.8	+0.1	+0.14
89.6	89.6	±0.0	±0.00
107.5	107.1	—0.4	—0.37
179.2	179.6	+0.4	+0.22

Literatur S. 255.

ZUSAMMENFASSUNG

Thioacetamid wird zur quantitativen Fällung von Antimon (III)-Sulfid aus saurer Lösung verwendet. Der Niederschlag wird in seiner roten oder schwarzen Modifikation bei 280-300° im Kohlendioxydstrom getrocknet und nach Erkalten gewogen. Die schwarze Form kann auch nach Trocknen bei 120° und Auswaschen mit heissem Schwefelkohlenstoff zur Auswage gebracht werden. Beleganalysen, mit Sb_2S_3 - Mengen zwischen 10 und 500 mg, sind gegeben. Die Bestimmung als rotes Sulfid gibt Minuswerte, die 0.8% nicht überschreiten. Die schwarze Modifikation ist zur Auswage besser geeignet, die Werte zeigen eine maximale Abweichung von ± 0.2 mg (bei Auswagen von 10 bis 500 mg Sb_2S_3), was innerhalb der Wägegenauigkeit liegt. Schliesslich wird auch gezeigt, dass die gelösten Niederschläge einwandfrei mit Bromat titriert werden können. Die Methode der Thioacetamidfällung erlaubt ein äusserst rasches Arbeiten, die Niederschläge sind sehr gut filtrierbar, und können, ohne kolloidal zu werden, mit Wasser gewaschen werden. Die Anwendung dieser Art von Fällung auf andere Metallionen ist in Ausarbeitung.

SUMMARY

Thioacetamide is used for the quantitative precipitation of Sb_2S_3 in acid solution. The precipitate, in its red or black modification is dried in a current of CO_2 at 280–300° and weighed after cooling. The black form can also be weighed after drying at 120° and washing with warm CS_2. The results of analysis of Sb_2S_3 — quantities between 10 and 500 mg — are given. The determination as red sulfide gives low results, with an error not exceeding 0.8%. The black modification is more convenient, the error not exceeding 0.2% (for samples of 10 to 500 mg), an error which corresponds to the precision of the balance. It is shown that the precipitates can well be dissolved and titrated with bromate. The precipitation method with thioacetamide is quick, the precipitates can be filtered well and washed with water without becoming colloidal.

This method of precipitation is now being adapted to other cations.

RÉSUMÉ

La thioacétamide peut être utilisée pour la précipitation quantitative du trisulfure d'antimoine, en solution acide. Le précipité est séché soit dans sa forme rouge, soit dans sa forme noire, à 280-300° dans un courant d'anhydride carbonique. On pèse après refroidissement. La forme noire peut être obtenue également par séchage à 120° et lavage au sulfure de carbone bouillant. Des résultats sont donnés pour des quantités de Sb_2S_3 allant de 10 à 500 mg. Le dosage à l'état de sulfure rouge donne des résultats trop faibles, l'erreur ne dépasse pas 0.8%. La forme noire convient mieux au dosage par gravimétrie, les résultats présentent une erreur maximum de 0.2 mg (pour des pesées de 10 à 500 mg de Sb_2S_3), ce qui correspond à la précision de la balance. Finalement, les auteurs démontrent l'intérêt d'une titration au bromate. La méthode de précipitation à l'aide de la thioacétamide est rapide, les précipités se filtrent très bien et peuvent être lavés à l'eau sans passer à l'état colloïdal.

Les auteurs continuent à étudier ce mode de précipitation pour d'autres cations.

Literatur S. 255.

LITERATUR

[1] E. Brennecke, *Schwefelwasserstoff als Reagens in der quantitativen Analyse.* Ferdinand Enke, Stuttgart 1939.
[2] Dietze, *Chem. Zentr.* 1898, I, 750.
[3] N. Tarugi, *Chem. Zentr.* 1901, I, 1148.
[4] E. Selvatici, *Chem. Zentr.* 1910, 1290.
[5] B. L. Clark und H. W. Hermance, *Mikrochemie,* 18 (1935) 289.
[6] K. Challupny und K. Breisch, *Chem. Ztg.*, 45 (1924) 349.
[7] H. H. Barber und E. Grzeskowiak, *Anal. Chem.*, 21 (1949) 192.
[8] F. W. Iwanow, *Chem. Zentr.* 1935, II, 883.
[9] N. W. Wawilow, *Chem. Zentr.* 1938, II, 1093.
[10] E. H. Ginsberg, *Leichtmetallanalyse.* Walter de Gruyter & Co., Berlin 1941.
[11] E. G. Beckett, Diss. Zürich 1909.
[12] A. Simon und W. Neth, *Z. anal. Chem.*, 72 (1927) 307.
[13] G. Luff, *Chem. Ztg.*, 47 (1923) 601.

Eingegangen den 2. Dezember 1949

SUR LA THERMOGRAVIMÉTRIE DES PRÉCIPITÉS ANALYTIQUES
XXXVII . DOSAGE DU PHOSPHORE *

par

Mme THÉRÈSE DUPUIS et CLÉMENT DUVAL
Laboratoire de Chimie B, Sorbonne, Paris (France)

Hypophosphites

Nous n'avons trouvé aucune méthode gravimétrique.

Phosphites

La seule méthode proposée revient au chauffage du chlorure mercureux. Celui-ci se sublime dès 130°. Voir l'article Mercure.

Pyrophosphites, Hypophosphates

Nous n'avons trouvé aucune méthode gravimétrique.

Métaphosphates

Toutes les méthodes indiquées reviennent au dosage des orthophosphates.

Pyrophosphates

La plupart des méthodes publiées se ramènent au dosage des orthophosphates (Voir, par exemple, la méthode à l'alun de fer ammoniacal de RAEWSKY[1], la méthode avec les sels de magnésium de M. BERTHELOT ET G. ANDRÉ[2]) On peut aussi faire la précipitation directe de l'ion pyrophosphorique par un sel de zinc suivant VON KNORRE[3], utilisée par A. TRAVERS ET Y. K. CHU[4] et R. N. BELL[5]. Ce dernier auteur propose de calciner le précipité à 500°–600°, puis à 900°. La courbe inscrite (Fig. 1) indique que la perte d'eau se produit jusqu'à 610° et très lentement à partir de 100°. Dès 610°, commence le palier horizontal du pyrophosphate de zinc $P_2O_7Zn_2$.

Orthophosphates

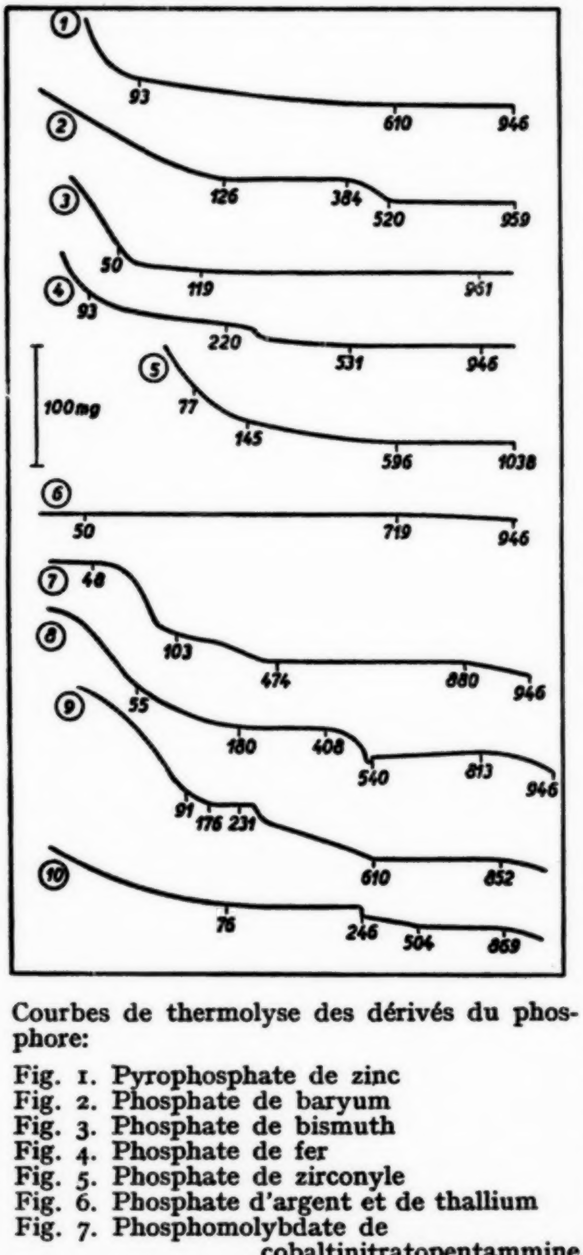
a. Précipitation en phosphate de baryum

Cette méthode qui ne semble pas avoir été reprise depuis WACKENRODER ET LUDWIG[6] a été employée en traitant le phosphate disodique par l'acétate de baryum. Il se forme du phosphate monoacide de baryum PO_4HBa qui précipite et filtre bien. Sur la courbe de thermolyse (Fig. 2), on observe un palier bien horizontal pouvant servir au dosage automatique du phosphore et s'étendant de 126° à 384°. Entre deux molécules s'échappe alors une molécule d'eau et le pyrophosphate de baryum $P_2O_7Ba_2$ donne, à son tour, un palier horizontal commençant à 520°.

---

* Pour XXXVI, voir T. DUPUIS ET C. DUVAL, *Anal. Chim. Acta*, 4 (1950) 201.

Bibliographie p. 260/261.



Courbes de thermolyse des dérivés du phosphore:

Fig. 1. Pyrophosphate de zinc
Fig. 2. Phosphate de baryum
Fig. 3. Phosphate de bismuth
Fig. 4. Phosphate de fer
Fig. 5. Phosphate de zirconyle
Fig. 6. Phosphate d'argent et de thallium
Fig. 7. Phosphomolybdate de cobaltinitratopentammine
Fig. 8. Phosphomolybdate d'ammonium
Fig. 9. Phosphomolybdate d'oxinium
Fig. 10. Phosphomolybdate de strychninium

b. Précipitation en phosphate ammoniaco-magnésien

Cette question a déjà été traitée par TH. DUVAL ET CL. DUVAL[7].

c. Précipitation en phosphate d'étain

Cette méthode imaginée par REYNOSO[8] sert surtout comme séparation. Elle se ramène à la pesée du pyrophosphate de magnésium.

d. Précipitation en phosphate de bismuth

Le précipité obtenu en suivant le procédé indiqué par KESCHAN[9] est sec à partir de 119° et garde un poids constant jusqu'à 961° (Fig. 3).

e. Précipitation en phosphate de fer

Nous avons adopté la méthode de RAEWSKY[10] modifiée par MOHR[11], c'est-à-dire, la précipitation par le phosphate triammonique en présence d'acétate d'ammonium. La courbe de la figure 4 indique qu'après le départ de l'eau et des sels ammoniacaux retenus, le phosphate acquiert le poids constant à partir de 531°.

Bibliographie p. 260/261.

f. Précipitation en phosphate de zirconyle

Suivant mot à mot la technique de STUMPER ET METTELOCK[12], nous obtenons un précipité $PO_4H(ZrO)$ qui perd l'eau d'humidification, l'eau combinée, l'acide chlorhydrique retenu jusqu'à 596° où commence le palier horizontal satisfaisant à la formule $P_2O_7(ZrO)_2$ du pyrophosphate de zirconyle. Le chauffage à 1050° que préconisent les auteurs ne donne rien de plus (Fig. 5).

g. Précipitation en phosphate mercureux

La méthode de MUNROE[13] est une séparation et la pesée se fait en pyrophosphate de magnésium[7].

h. Précipitation en phosphate d'argent et de thallium

Par application de la méthode de SPACU ET DIMA[14] nous avons obtenu le précipité de formule PO_4TlAg_2, instantanément sec. On peut le peser après l'avoir porté à toute température comprise entre 20° et 720°, l'enregistrement (Fig. 6) donnant un palier horizontal entre ces deux températures. A 946°, la perte de poids n'est que 2 mg sur 350 mg. La méthode de SPACU ET DIMA est excellente pour le dosage automatique du phosphore.

i. Précipitation en phosphomolybdate de cobalti-nitrato-pentammine

Le précipité de formule $PMo_{12}O_{41}H_3\ [CoNO_3(NH_3)_5]$, formé et lavé suivant les prescriptions de N. H. FURMAN ET H. M. STATE[15] n'est pas stable; il faut effectivement le sécher dans le dessicateur à vide. Dès 40°, il se détruit pour conduire, entre 474° et 836° à un mélange de phosphate de cobalt et d'anhydride molybdique; ce dernier commence à se sublimer dès cette dernière température (Fig. 7).

j. Précipitation en phosphate d'uranium (VI)

Cette méthode a déjà été traitée par l'un de nous à l'article Uranium[16].

k. Précipitation en phosphomolybdate d'ammonium

La courbe représentée sur la Figure 8 est relative à un précipité humide de phosphomolybdate d'ammonium auquel on donne habituellement la formule $PO_4(MoO_3)_{12}(NH_4)_3.\ 2NO_3H.H_2O$, qui perd de l'acide azotique et de l'eau jusqu'à 180°; si l'on recommence l'inscription de la même courbe mais sur un précipité séché à l'air libre, la perte de poids jusqu'à 180° correspond à $2\,NO_3H$ et non à $2NO_3H + H_2O$. Un palier rigoureusement horizontal s'étend de 180° à 410°; il correspond bien à la formule $PO_4(MoO_3)_{12}(NH_4)_3$ sous laquelle on pèse habituellement le phosphore.

A partir de 410°, entre deux molécules de ce corps s'échappent $6NH_3$ et $3H_2O$ jusqu'à 540° (méthode de R. WOY[17]); mais, il est visible sur tous nos enregis-

Bibliographie p. 260/261.

trements que la destruction est encore plus profonde, car les courbes présentent un crochet très net, puis, remontent; il faut alors admettre une réduction passagère du molybdène, puis, une réoxydation à l'air pour donner l'ensemble $P_2O_5.24MoO_3$. La remontée de la courbe est très lente. Théoriquement, le palier horizontal n'est atteint qu'entre 812° et 850° mais, sans grande erreur sur le phosphore, on peut admettre le domaine de calcination 600–850°; après quoi, l'anhydride molybdique se sublime rapidement (CL. DUVAL[18], TH. DUPUIS ET CL. DUVAL[19]).

l. Précipitation en phosphomolybdate d'oxinium

La courbe de la Figure 9 montre la décomposition d'un précipité préparé suivant les indications de HECHT ET DONAU[20] et caractéristique des composés de l'oxine. De 176° à 225°, la courbe présente un palier sensiblement horizontal qui correspond bien à la composition indiquée

$$3(C_9H_7ON)H_7[P(Mo_2O_7)_6].2H_2O$$

ou encore

$$P_2O_5.24MoO_3.6(C_9H_7ON).7H_2O + 4H_2O.$$

Nous trouvons ensuite la courbe habituelle de décomposition de l'oxine; celle-ci s'élimine vers 300° sans qu' il y ait mise en évidence du corps anhydre, puis, à 610°, un crochet analogue à celui de la courbe précédente, suivi d'une remontée lente jusqu'à 800°. Le palier correspondant à $P_2O_5.24MoO_3$ est parfaitement horizontal de 800 à 852°; au-dessus de cette température commence la sublimation de l'anhydride molybdique.

n. Précipitation en phosphomolybdate de strychninium

Par application de la méthode d'EMBDEN[21] reprise par ANTONIANI ET JONA[22] nous avons effectué la précipitation à l'aide du sulfate de strychninium. La courbe enregistrée (Fig. 10) présente un palier horizontal de 54° à 225° et un autre de 525° à 827°, après quoi, l'anhydride molybdique se sublime. EMBDEN recommande de sécher à 105–110° et admet que le poids du précipité vaut 39 fois celui de l'anhydride P_2O_5. Nous ne sommes pas d'accord avec ce dernier résultat; le dépôt suivant le second palier s'accorderait avec la composition $P_2O_5.33MoO_3$, autrement dit, serait surchargé en molybdène. Quoique cette méthode soit réputée très précise par son auteur, nous proposons de l'écarter. De toutes façons, une étude s'impose pour fixer la formule exacte du précipité initial.

RÉSUMÉ

Les auteurs ont déterminé à l'aide de la thermobalance de CHEVENARD, les températures (voir Tableau ci-dessous) auxquelles il faut porter les précipités formés au cours du dosage du phosphore pris sous forme de phosphite, de pyrophosphate ou d'orthophosphate. Ils ont surtout étudié en détail, la précipitation avec le réactif molybdique et compris pourquoi la méthode de WOY donnait des résultats discordants suivant les auteurs. Ils fournissent enfin six nouvelles méthodes de dosage automatique indiquées dans le tableau par un astérisque.

Bibliographie p. 260/261.

TABLEAU RÉCAPITULATIF

Réactif précipitant	Forme de pesée	Limites de température
*Chlorure mercurique	Cl_2Hg_2	100–130°
Sulfate de zinc	$P_2O_7Zn_2$	>610°
*Acétate de baryum	PO_4HBa	126–384°
Acétate de baryum	$P_2O_7Ba_2$	>520°
*Mixture magnésienne	$P_2O_7Mg_2$	>477°
Nitrate basique de bismuth	PO_4Bi	119–961°
Chlorure ferrique + Acétate	PO_4Fe	>531°
Chlorure de zirconyle	$P_2O_7(ZrO)_2$	>596°
*Acétate de thallium + Nitrate d'argent	PO_4TlAg_2	20–720°
Nitrate de cobalt (III) nitratopentammine	$PMo_{12}O_{41}H_3[CoNO_3(NH_3)_5]$	<40°
Acétate d'uranium (VI)	$P_2O_{11}U_2$	673–946°
*Réactif molybdique	$PO_4(MoO_3)_{12}(NH_4)_3$	180–410°
Réactif molybdique	$P_2O_5.24MoO_3$	812–850°
*Oxine	$P_2O_5.24MoO_3.6C_9H_7ON.11H_2O$	176–225°
Oxine	$P_2O_5.24MoO_3$	800–852°
Strychnine	inconnue	54–225°

SUMMARY

The temperatures at which the precipitates formed during the determination of phosphorus as phosphite, pyrophosphate or orthophosphate must be heated have been ascertained with the CHEVENARD thermobalance. Especially the precipitation with the molybdic reagent has been studied in detail and the reason has been found, why the method of WOY gave inconsistent results according to the authors. Six new methods of automatic determination have been given and marked by * in the above table.

ZUSAMMENFASSUNG

Mit Hilfe der Thermowage von CHEVENARD haben die Verfasser die Temperaturen festgestellt auf welche die bei der Bestimmung des Phosphors als Phosphit, Pyro- oder Orthophosphat entstehenden Niederschläge gebracht werden müssen. Vor allem die Fällung als Phosphomolybdat wurde ausführlich untersucht und eine Erklärung für die, von den Autoren angeführten Unstimmigkeiten der Ergebnisse der WOY'schen Methode angegeben. Endlich werden 6 neue Methoden zur automatischen Bestimmung angeführt (in der Tabelle mit * bezeichnet).

BIBLIOGRAPHIE

[1] RAEWSKY, *Compt. rend.*, 26 (1848) 205.
[2] M. BERTHELOT ET G. ANDRÉ, *Compt. rend.*, 123 (1896) 773; 124 (1897) 261.
[3] G. VON KNORRE, *Z. angew. Chem.*, 5 (1892) 639.
[4] A. TRAVERS, Y. K. CHU, *Helv. Chim. Acta*, 16 (1933) 913.
[5] R. N. BELL, *Anal. Chem.*, 19 (1947) 97.
[6] H. WACKENRODER ET H. LUDWIG, *Arch. Pharm.*, (2) 56 (1848) 265 et 283.
[7] T. DUVAL ET C. DUVAL, *Anal. Chim. Acta*, 2 (1948) 48.
[8] A. REYNOSO, *Compt. rend.*, 33 (1851) 385.
[9] A. KESCHAN, *Z. anal. Chem.*, 128 (1948) 215.
[10] RAEWSKY, *Compt. rend.*, 24 (1847) 681.

[11] F. Mohr, *Z. anal. Chem.*, 2 (1863) 250.
[12] R. Stumper et P. Mettelock, *Compt. rend.*, 224 (1947) 122.
[13] C. E. Munroe, *Bull. Soc. Chim.*, (2) 16 (1871) 90.
[14] G. Spacu et L. Dima, *Z. anal. Chem.*, 120 (1940) 317.
[15] N. H. Furman et H. M. State, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 8 (1936) 420.
[16] C. Duval, *Anal. Chim. Acta*, 3 (1949) 339.
[17] R. Woy, *Chem. Ztg.*, 21 (1897) 441.
[18] C. Duval, *Chim. Anal.*, 31 (1949) 173 et 204.
[19] T. Dupuis et C. Duval, *Compt. rend.*, 229 (1949) 51.
[20] F. Hecht et J. Donau, *Anorganische Mikrogewichtsanalyse*. Wien, 1940, 256.
[21] G. Embden, *Z. physiol. Chem.*, 113 (1921) 138.
[22] C. Antoniani et R. B. Jona, *Giorn. Chim. ind. appl.*, 10 (1928) 203.

Reçu le 27 octobre 1949

SUR LA THERMOGRAVIMÉTRIE DES PRÉCIPITÉS ANALYTIQUES
XXXVIII. DOSAGE DE L'ARSENIC *

par

MME THÉRÈSE DUPUIS ET CLÉMENT DUVAL
Laboratoire de Chimie B, Sorbonne, Paris (France)

On a proposé de doser pondéralement l'arsenic sous forme
- de pentoxyde,
- de trisulfure, a) à l'aide d'hydrogène sulfuré, b) de xanthogénate,
- de pentasulfure,
- d'arséniate de calcium,
- d'arséniate ammoniaco-magnésien,
- d'arséniate d'argent,
- d'arséniate d'argent et de thallium,
- d'arséniate de plomb,
- d'arséniate de bismuth,
- d'arséniate d'uranium,
- d'arséniomolybdate d'ammonium.

Examinons les courbes de pyrolyse des différents précipités obtenus.

A. Dosage sous forme de pentoxyde

Cette forme de pesée intervient lorsqu'on reprend par l'acide azotique fumant, de l'arsenic ou l'un de ses dérivés, autrement dit, lorsqu'on chauffe l'acide orthoarsénique. Si BÄCKSTRÖM[1] donne 435–450° pour les températures limites d'existence de l'anhydride As_2O_5, si V. AUGER[2] donne, de son côté, 400° comme limite supérieure, la courbe de la Figure 1 montre nettement que pour un produit de départ de composition approximative $As_2O_5 \cdot 3/2\ H_2O$, l'anhydride As_2O_5 est obtenu à 193° et commence à se décomposer en anhydride arsénieux *à partir de* 246°.

B. Dosage sous forme de trisulfure

a. à l'aide d'hydrogène sulfuré. Le trisulfure S_3As_2 précipité d'un arsénite alcalin, en milieu chlorhydrique, par un courant prolongé d'hydrogène sulfuré, suivant Berzelius (voir Wenger et Cimerman[3], Schwarz-Bergkampf[4]) est à peu près purifié vers 200° et se montre stable jusqu'à 265°; après quoi, il se sublime (Fig. 2) et s'oxyde partiellement. Le creuset est complètement vidé à 670°.

---

* Pour XXXVII, voir TH. DUPUIS ET CL. DUVAL, *Anal. Chim. Acta*, 4 (1950) 256.

b. à l'aide de xanthogénate. Le mode opératoire suivi est celui de Tarugi et Sorbini[5] et paraît conduire à un précipité non homogène qui ne possède pas la composition rigoureuse $As(SCS–OC_2H_5)_3$ et qui se maintient stable jusqu'à 51° (Fig. 3). Le palier de 223° à 273°, non rigoureusement horizontal s'accorde sensiblement avec la formule S_3As_2. Comme sur la courbe précédente, celui-ci commence à se sublimer dès 273°. Nous proposons d'abandonner cette méthode pour l'emploi gravimétrique.

C. Précipitation sous forme de pentasulfure

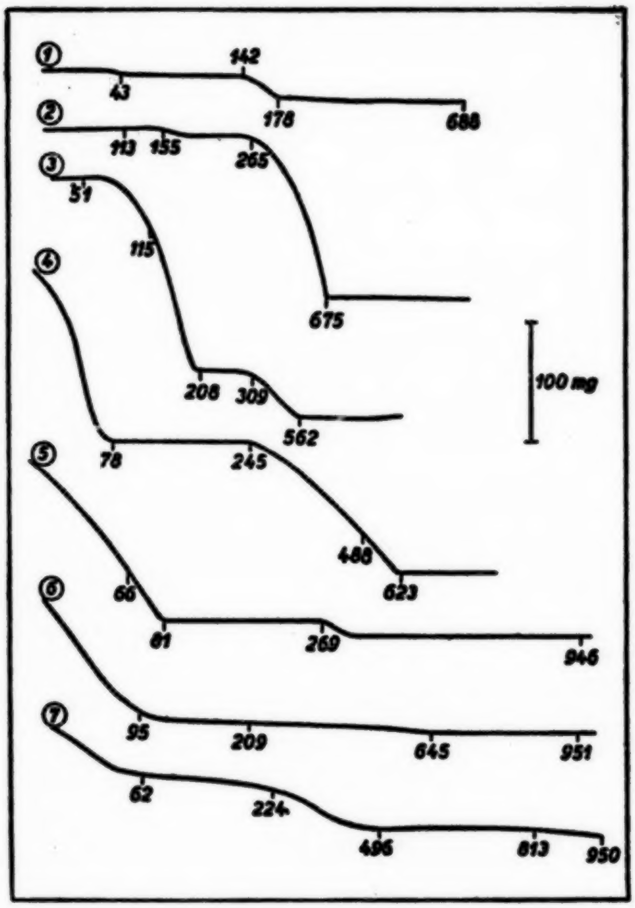
Le pentasulfure S_5As_2 précipité d'un arséniate alcalin, en milieu chlorhydrique, par l'hydrogène sulfuré, suivant R. Bunsen[6] (voir aussi Wenger et Cimerman[3]), donne un palier horizontal (Fig. 4) s'étendant de 78 à 245°; après quoi, il se sublime.

D. Précipitation en arséniate calcique

Cette question a déjà été traitée par S. Peltier et C. Duval[7]. Rappelons que le pyroarséniate de calcium peut être pesé après chauffage entre 350° et 946°.

E. Précipitation en arséniate ammoniaco-magnésien

Cette question a déjà été traitée par Th. Duval et Cl. Duval à l'article magnésium[8]. Rappelons que le pyroarséniate de magnésium peut être pesé après chauffage entre 415° et 885°.



Courbes de thermolyse des dérivés de l'arsenic:
Fig. 1. Anhydride arsénique;
Fig. 2. Trisulfure par l'hydrogène sulfuré;
Fig. 3. Trisulfure par le xanthogénate;
Fig. 4. Pentasulfure;
Fig. 5. Arséniate de plomb;
Fig. 6. Arséniate de bismuth;
Fig. 7. Uranarséniate d'ammonium.

Bibliographie p. 266.

F. Précipitation en arséniate d'argent

Cet arséniate est formé suivant les indications de DESBOURDEAUX[9], d'ESCHWEILER ET RÖHRS[10]. Il nous paraît impropre au dosage de l'arsenic. La courbe de thermolyse, non reproduite, est une droite inclinée. Un échantillon sec pesant 347.5 mg à 20°, montre à 946°, six milligrammes de plus. Par refroidissement, ce même échantillon ne reprend pas son poids initial; il s'en faut de 1.3 mg.

G. Précipitation en arséniate d'argent-thallium

Par application de la méthode de SPACU ET DIMA[11], nous avons obtenu le précipité de formule AsO_4TlAg_2 que les auteurs proposent de sécher pendant un quart d'heure dans le vide. En fait, on peut peser ce corps après l'avoir porté à toute température comprise entre 20° et 846°; l'enregistrement, non représenté, est une droite aux extrémités de laquelle nous relevons:

Poids initial: 360.73 mg,
Poids final: 360.05 mg.

Cette méthode est excellente pour le dosage automatique de l'arsenic.

H. Précipitation en arséniate de plomb

Le précipité obtenu d'après ROSE[12] en traitant l'arséniate disodique par le nitrate de plomb conduit à un palier bien horizontal entre 81° et 269°, s'adaptant à la formule AsO_4HPb. Le palier peut convenir pour le dosage automatique de l'arsenic. Au-dessus de 320°, une molécule d'eau ayant disparu entre deux molécules du corps précédent, on aboutit au pyroarséniate $As_2O_7Pb_2$ (Fig. 5) formé quantitativement et stable au moins jusqu'à 946°.

I. Précipitation en arséniate de bismuth

Le précipité obtenu en suivant le mode opératoire de CARNOT[13] doit être, d'après cet auteur, séché à 110° et doit posséder la formule $AsO_4Bi.\frac{1}{2}\,H_2O$. En fait, la courbe tracée (Fig. 6) nous montre une perte d'eau jusqu'à 645°, d'abord rapide (eau de lavage et acide) jusqu'à 100°, puis plus lente (demi-molécule d'eau de cristallisation de 100 à 645°). De 645° à 951° s'étend un palier horizontal s'adaptant à la formule de l'arséniate anhydre.

La précipitation en arséniate de fer suivant FRESENIUS[14] ne nous a conduit à aucun résultat valable pour la gravimétrie.

J. Précipitation en arséniate d'uranium (VI)

En absence de sels ammoniacaux, la précipitation d'un arséniate par un sel d'uranium (VI), suivant R. E. O. PULLER[15] conduit à un précipité inutilisable pour la gravimétrie.

L'auteur signale une autre précipitation en présence de sels ammoniacaux,

Bibliographie p. 266.

mais sans fournir le mode opératoire. Nous avons observé que la solution d'arséniate à doser, traitée par l'acétate d'ammonium et l'acétate basique d'uranium (VI) (ancien acétate d'uranyle) se dépose et se filtre bien. La courbe enregistrée (Fig. 7) est décroissante jusqu'à 496°, présente un palier de cette température à 800°, correspondant peut être à la formule d'un pyro-arséniate, puis, décroissante au-dessus. Cette méthode ne nous a pas conduit à un résultat intéressant pour la gravimétrie.

K. Précipitation en arséniomolybdate d'ammonium

Le mode opératoire de précipitation suivant le traité de CARNOT[16] conduit à un précipité de formule variable de $As_2O_5.17MoO_3$ à $As_2O_5.22\frac{1}{2}MoO_3$. Les courbes correspondantes ne seront pas reproduites mais rappellent par leur allure celles du phosphomolybdate d'ammonium. L'anhydride molybdique commence à se sublimer dès 765°. Il faut garder à cette méthode son caractère de procédé de séparation et éviter de l'appliquer pour faire un dosage.

TABLEAU RÉCAPITULATIF

Réactif précipitant	Forme de pesée	Limites de température
—	As_2O_5	193–246°
Hydrogène sulfuré	As_2S_3	200–275°
Xanthogénate de potassium	As_2S_3	208–273°
Hydrogène sulfuré	As_2S_5	78–245°
Sel de calcium	$As_2O_7Ca_2$	350–946°
Sel de magnésium	$As_2O_7Mg_2$	415–885°
Nitrate d'argent	AsO_4Ag_3	aucune
*Nitrate d'argent + Acétate de thallium	AsO_4TlAg_2	20–846°
*Nitrate de plomb	AsO_4HPb	81–269°
Nitrate de plomb	$As_2O_7Pb_2$	320–950°
Nitrate basique de bismuth	AsO_4Bi	645–951°
Acétate d'uranium (VI)	aucune	aucune
Molybdate d'ammonium	aucune	aucune

RÉSUMÉ

Les auteurs ont examiné les courbes de pyrolyse des précipités proposés pour doser gravimétriquement l'arsenic. Ils rejettent les méthodes au xanthogénate, à l'arséniate d'argent, à l'arséniate d'uranium et à l'arséniomolybdate d'ammonium. Ils proposent deux méthodes de dosage automatique sous forme d'arséniate de plomb et d'argent-thallium; elles sont indiquées par un * dans le tableau récapitulatif ci-dessus.

SUMMARY

The pyrolysis curves of the precipitates proposed for the gravimetric determination of arsenic have been studied. The methods using xanthogenate, silver arseniate, uranium arseniate and ammonium arseniomolybdate have been rejected and two automatic methods proposed in which arsenic is being weighed as $PbHAsO_4$ and as Ag_2TlAsO_4, these methods are marked by * in the recapitulatory table.

Bibliographie p. 266.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Pyrolysekurven der zur gravimetrischen Arsenbestimmung vorgeschlagenen Niederschläge wurden untersucht. Die Xanthogenat-, Silberarsenat, Uranarsenat und Ammoniumarseniomolybdat-methode wurde verworfen und zwei automatische Methoden vorgeschlagen, wo das Arsen als $PbHAsO_4$ und als Ag_2TlAsO_4 bestimmt wird; sie sind in der obenstehenden Übersicht mit * bezeichnet.

BIBLIOGRAPHIE

[1] H. Bäckström, *Z. anal. Chem.*, 31 (1892) 663.
[2] V. Auger, *Compt. rend.*, 134 (1902) 1059.
[3] P. E. Wenger, C. Cimerman, *Helv. Chim. Acta.*, 14 (1931) 718.
[4] E. Schwarz-Bergkampf, *Z. anal. Chem.*, 69 (1926) 341.
[5] N. Tarugi et F. Sorbini, *Boll. Chim. Farm.*, 51 (1912) 361.
[6] R. Bunsen, *Ann.*, 192 (1878) 319.
[7] S. Peltier et C. Duval, *Anal. Chim. Acta*, 1 (1947) 348.
[8] T. Duval et C. Duval, *Anal. Chim. Acta*, 2 (1948) 48.
[9] L. Desbourdeaux, *Bull. sci. pharmacol.*, 27 (1920) 225; 28 (1921) 289.
[10] W. Eschweiler et W. Röhrs, *Z. angew. Chem.*, 36 (1923) 465.
[11] G. Spacu et L. Dima, *Z. anal. Chem.*, 120 (1940) 317
[12] H. Rose, *Pogg. Ann.*, 76 (1849) 543.
[13] A. Carnot, *Compt. rend.*, 121 (1895) 20.
[14] R. Fresenius, *Manuel de Chimie analytique*. 6e Ed. franç. p. 167.
[15] R. E. O. Puller, *Z. anal. Chem.*, 10 (1871) 72.
[16] A. Carnot, *Traité d'analyse des substances minérales*. Tome 2, p. 569.

Reçu le 12 novembre 1949

ANALYSE THERMOGRAVIMÉTRIQUE DES PRINCIPAUX OXINATES MÉTALLIQUES

par

MARCEL BORREL ET RENE PÂRIS

Laboratoire de Chimie Minérale de la Faculté des Sciences et Laboratoire de Chimie Industrielle des Facultés Libres, Lyon (France)

Les oxinates, composés organométalliques très peu solubles de la 8-hydroxyquinoléine, ont fait l'objet de nombreux travaux de chimie analytique qui avaient essentiellement pour objet les conditions d'utilisation de ces composés pour le dosage gravimétrique, volumétrique ou colorimétrique des cations. Si, jusqu'à présent, les auteurs se sont surtout attachés à l'étude des modalités de précipitation de ces sels, il n'existe pas encore beaucoup de données sur leur composition et leur structure. R. BERG[3] qui, le premier en a donné une revue d'ensemble assez détaillée, a surtout établi la composition de ces oxinates par les méthodes ordinaires d'analyse en dosant dans ces précipités la partie organique et le cation.

Dans le présent mémoire, nous nous proposons d'étudier plus spécialement la stabilité à la chaleur de ces dérivés. Il est en effet important de préciser, au point de vue de l'analyse gravimétrique, la zône de température dans laquelle on doit maintenir un précipité pour aboutir à une formule déterminée. Jusqu'à présent il n'a été publié que quelques études très fragmentaires sur leur stabilité thermique; en même temps que notre travail comblera cette lacune, il apportera dans plusieurs cas, des rectifications indispensables aux techniques de précipitation, de séchage de ces oxinates ainsi que des précisions sur les formules qu'il convient de leur attribuer.

L'appareil utilisé pour toute cette étude a été la thermobalance CHEVENARD bien connue; ses caractéristiques ont été données en particulier par DUVAL[11] dans un précédent article de cette Revue.

PRÉPARATION DES OXINATES

Nous avons limité notre étude aux composés des métaux suivants: Mg, Cu, Zn, Cd, Mn, Ni, Co, Fe, Al, Tl, Ti, Zr, Th, V, Mo, W.

Nous n'avons pas à revenir sur l'oxinate de calcium déjà étudié par PELTIER ET DUVAL[22]; par contre, en ce qui concerne les oxinates de magnésium, de manganèse et d'aluminium, nos résultats sont plus ou moins différents de ceux publiés par **Duval** et ses collaborateurs. Nos solutions de départ étaient titrées par les méthodes volumétriques ou gravimétriques classiques; un deuxième dosage était effectué ensuite par précipitation de l'oxinate au pH convenable, filtration sur creuset poreux Pyrex, redissolution dans HCl 3 *N* et dosage volumétrique par bromatométrie[10,16]; les résultats obtenus par ces deux techniques concordaient toujours parfaitement.

Pour l'analyse thermogravimétrique les oxinates sont préparés de la manière suivante, sauf pour ceux de Zr et V dont nous indiquerons plus loin le mode spécial d'obtention: On prélève une quantité de solution *M*/20 ou *M*/30 correspondant à 1.5–2 g d'oxinate. On ajoute l'oxine en solution 0.1 *N* dans HCl *N*/5 de façon à avoir un excès d'oxine de 10%; on chauffe à 70–80° sans qu'il se forme de précipité. En neutralisant alors l'acidité de la solution par de la soude *N*, le précipité apparaît et on tamponne à pH voisin de 7 par de l'acétate d'ammonium à 15%. On porte à l'ébullition 2 à 3 minutes et maintient au bain de vapeur à 80° pendant une demi-heure. Dans ces conditions le précipité décante très bien et la filtration sur creuset Pyrex N° 4 est rapide. L'oxinate est ensuite lavé deux fois par décantation à l'eau chaude, puis sur le creuset pour entraîner complètement l'excès d'oxine (fondant à 74°). — Le précipité est ensuite séché sur le creuset filtrant par aspiration d'air à la température ordinaire pendant 24 à 48 heures. Dans ces conditions de dessication on pouvait espérer obtenir les hydrates stables à la température ordinaire.

ANALYSE THERMOGRAVIMÉTRIQUE

On pèse, dans le creuset en "aluminite" de la thermobalance une quantité d'oxinate telle que sa décomposition totale nous donne une perte de poids de 360 à 380 mg au maximum, ce qui correspond à 180 mm environ de déviation enregistrée. Le régulateur du four est ajusté de façon à obtenir une montée linéaire de température de 3° par minute jusqu'à 700°, cette température étant maintenue ensuite constante pendant 2 h au minimum. Le cylindre, sur lequel s'enregistre la courbe de variation de poids, effectue un tour toutes les 3 heures, mais les courbes reproduites sur le mémoire correspondant généralement à deux tours du cylindre sont en réalité obtenues en ajoutant deux segments de courbe bout à bout. La variation de poids est étalonnée à chaque expérience sur le papier; 200 mg donnant un déplacement 104.5 mm, on voit que 1 mm équivaut à 1.93 mg. En raison des déformations du papier au cours du développement et de l'épaisseur du trait, on ne peut espérer une précision supérieure à 1 mg. Quant aux températures caractéristiques évaluées par interpolation entre les pointés, elles sont connues à ± 2° près environ.

I. *Oxinate de magnésium*

L'oxinate de magnésium qui précipite en solution alcaline est un composé jaune pâle qui, d'après **Berg**[4] serait le tétrahydrate $Mg(C_9H_6NO)_2, 4H_2O$. Par séchage à 105–110° il se formerait le dihydrate $Mg(C_9H_6NO)_2, 2H_2O$ et à 135–140° le composé anhydre $Mg(C_9H_6NO)_2$.

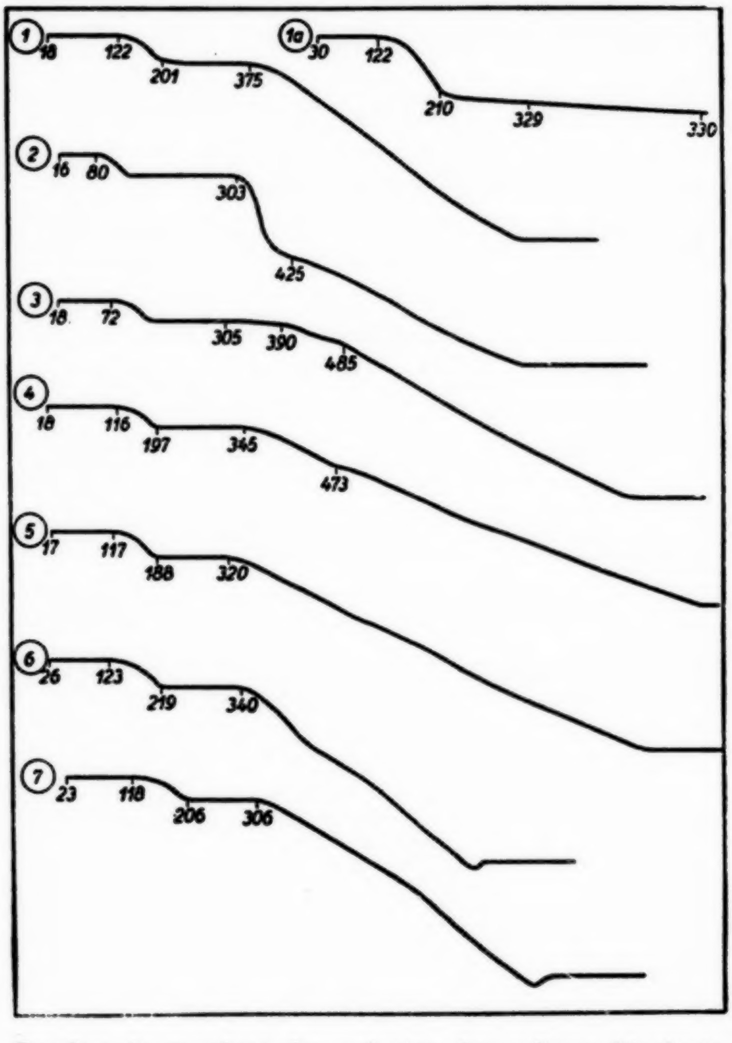
D'autre part, **Miller et McLennan**[19] qui ont étudié la déshydratation du dihydrate à 160°, trouvent qu'au cours de cette déshydratation il se produit une décomposition traduite par une perte de poids progressive du composé. L'oxinate séché est faiblement hygroscopique; en le traitant par l'alcool on peut extraire une substance jaune qui serait l'éther 8–8′ de diquinolyl et selon ces auteurs la décomposition s'écrirait:

$$Mg(C_9H_6NO)_2, 2H_2O \rightarrow Mg(C_9H_6NO)_2, H_2O + H_2O,$$

puis $$Mg(C_9H_6NO)_2, H_2O \rightarrow MgO + (C_9H_6N)_2O + H_2O.$$

Bibliographie p. 285.

Notre analyse thermogravimétrique (courbe No. 1; Tableau I) nous a conduits aux conclusions suivantes:



Courbes de pyrolyse des oxinates des métaux bivalents: 1 et 1a. Oxinate de Mg; 2. Oxinate de Cu; 3. Oxinate de Zn; 4. Oxinate de Cd; 5. Oxinate de Mn; 6. Oxinate de Ni; 7. Oxinate de Co.

1. — Le composé stable jusqu'à 122° correspond au dihydrate. Nous n'avons pas constaté l'existence d'un tétrahydrate bien que l'oxinate de départ ait été, après sa préparation, séché à la température ordinaire par aspiration à la trompe, sur creuset filtrant.

2. — A partir de 122° une déshydratation se produit conduisant, aux environs de 200°, à un produit anhydre. Mais ce composé peu stable se décompose lentement jusque vers 375°. —A température plus élevée la décomposition est rapide et aboutit finalement à MgO. La perte de poids assez lente que subit le composé anhydre lorsqu'on le chauffe lentement jusqu' à 330°, est nettement mise en évidence sur la courbe 1a. Le dihydrate stable jusqu'à 122° perd son eau jusque vers 210°; en ce point le rapport Mg/C_9H_6NO est sensiblement égal à ½; ensuite le palier incliné jusqu'à 330° traduit indubitablement le début d'une décomposition. Si on maintient pendant 2 heures cette température de 330° la teneur en Mg de l'oxinate atteint 8.46 %.

Il n'est pas absolument certain que le schéma de décomposition du dihydrate

Bibliographie p. 285.

indiqué par **Miller et McLennan** soit exact puisque le passage par le stade monohydrate qu'ils admettent n'est pas décelé sur nos courbes. Il nous paraît plus vraisemblable de supposer que le dihydrate perd d'abord ses deux molécules d'eau et que le sel anhydre peu stable commence presque aussitôt à se décomposer suivant:

$$Mg(C_9H_6NO)_2 \rightarrow MgO + (C_9H_6N)_2O.$$

TABLEAU I*

Composé	Mg % théorique	Mg % trouvé **	Température °C
$Mg(C_9H_6NO)_2, 2H_2O$	6.97	7.04 7.01	122 122
$Mg(C_9H_6NO)_2$	7.78	7.92 7.95 8.10	201 210 375

* Dans les tableaux I à XIII, nous avons souvent fait figurer les différents résultats se rapportant à plusieurs courbes de pyrolyse mais nous n'en avons généralement reproduit qu'une seule à titre d'exemple sur les figures.

** Dans ce tableau et les suivants, le pourcentage de métal "trouvé" correspond à celui que l'on calcule d'après les ordonnées des points de la courbe.

De toutes façons nous pouvons conclure qu'il ne faut pas essayer d'obtenir un oxinate anhydre dans le dosage gravimétrique du magnésium: il importe de peser l'oxinate dihydraté séché à une température inférieure à 122°.

Remarquons que nos conclusions concordent assez bien avec celles de **Th. et Cl. Duval**[12] sauf en ce qui concerne les températures caractéristiques.

II. *Oxinate de cuivre*

Préparé suivant la méthode décrite plus haut, l'oxinate de cuivre se présente également comme un dihydrate $Cu(C_9H_6NO)_2, 2H_2O$, ce qui n'avait pas été encore signalé[5]. — Il résulte de nos essais (courbe N° 2; Tableau II) que

TABLEAU II

Composé	Cu % théorique	Cu % trouvé	Température °C
$Cu(C_9H_6NO)_2, 2H_2O$	16.39	16.26 16.30	59° 60°
$Cu(C_9H_6NO)_2$	18.07	17.91 17.98	303° 304°

ce dihydrate perd rapidement, à partir de 60°, son eau d'hydratation, conduisant au sel anhydre Cu($C_9H_6NO)_2$ stable jusque vers 300°. — A température plus élevée une décomposition d'abord très rapide se manifeste jusque vers 425°, puis la perte de poids devient moins rapide sans que l'inflexion observée sur la courbe ne soit véritablement un palier correspondant à un composé stable. A cette température le rapport Cu/Oxine est sensiblement égal à 1 et la perte de poids correspond alors au composé CuO, Cu($C_9H_6NO)_2$. A partir de 480° la décomposition s'accélère à nouveau et l'on aboutit finalement à l'oxyde CuO (sans qu'il soit nécessaire de chauffer jusqu'à 700° C si on maintient le produit suffisamment longtemps à 500°).

Il est, par conséquent, recommandable de peser l'oxinate anhydre séché entre 100 et 300°.

III. *Oxinates de zinc, cadmium et manganèse*

D'après Berg[6], l'oxinate de zinc qui précipite en solution légèrement acide, est le dihydrate Zn($C_9H_6NO)_2$, $2H_2O$; séché à 100° il conduirait d'abord à Zn($C_9H_6NO)_2$, 1.5 H_2O et ce n'est qu'à partir de 120–130° que l'on obtiendrait le sel anhydre.

L'analyse thermogravimétrique (courbe N° 3; Tableau III) du précipité séché à la température ambiante nous montre bien qu'il correspond au dihydrate.

TABLEAU III

Composés	% métal théorique	% métal trouvé	Température °C
Zn($C_9H_6NO)_2$, $2H_2O$	16.78	16.66	72
Zn($C_9H_6NO)_2$	18.49	18.43	305
Cd($C_9H_6NO)_2$, $2H_2O$	25.74	25.58	116
Cd($C_9H_6NO)_2$	28.06	27.94	345
Mn($C_9H_6NO)_2$, $2H_2O$	14.48	14.57	117
Mn($C_9H_6NO)_2$	16.01	16.12	320

Celui-ci n'est stable que jusque vers 72°, il se déshydrate ensuite lentement et régulièrement jusqu'à l'oxinate anhydre obtenu à 170°. Cette déshydratation complète peut d'ailleurs être réalisée par un chauffage suffisamment prolongé à 130°–140°.

L'existence de l'hydrate intermédiaire signalé par Berg n'est pas confirmée par nos courbes qui ne manifestent aucune anomalie à 100° correspondant à cet hydrate défini.

A partir de 305° l'oxinate de zinc anhydre commence à se décomposer, lentement jusque vers 390° puis plus rapidement. Il faut cependant maintenir plusieurs heures la température à 700° pour aboutir à l'oxyde ZnO.

Les résultats obtenus avec l'oxinate de cadmium (courbe N° 4; Tableau III) sont très semblables à ceux du sel de zinc à quelques différences près concernant les domaines de stabilité. Le composé obtenu par séchage à l'air est encore un dihydrate $Cd(C_9H_6NO)_2$, $2H_2O$ stable jusque vers 116°. Dans nos conditions de montée de température le produit anhydre est caractérisé par un palier s'étendant de 195° à 345°. Puis une décomposition nettement plus lente que celle de l'oxinate de zinc conduit à l'oxyde CdO qui n'est obtenu que pour une température de 900°.

Pour cet oxinate, nous n'avons pas non plus pu déceler sur nos courbes d'anomalie correspondant à l'hydrate intermédiaire $Cd(C_9H_6NO)_2$, $1.5H_2O$ signalé par BERG[7].

L'oxinate de manganèse séché à l'air (courbe N° 5; Tableau III) est encore un dihydrate $Mn(C_9H_6NO)_2$, $2H_2O$. C'est un composé bien cristallisé, jaune orangé, qui ne noircit pas du tout à l'air lors de sa préparation comme le signalait BERG[8]. Ce dihydrate est stable jusque vers 117°, il conduit ensuite au sel anhydre caractérisé par son palier de stabilité entre 188 et 320°. Le chauffage ultérieur conduit à l'oxyde Mn_3O_4 dont le palier apparaît à partir de 700°. La vitesse de décomposition de cet oxinate est très sensiblement la même que celle de l'oxinate de zinc. Ces résultats ne sont pas en parfait accord avec ceux qui ont été publiés récemment [14]; nous pensons que les auteurs n'ont pas séché suffisamment leur oxinate avant de le porter à la thermobalance et que d'autre part, leur montée de température est trop rapide.

Ces résultats précisent suffisamment les conditions de séchage dans lesquelles il faudra se placer pour obtenir de façon certaine les oxinates dihydratés ou anhydres.

IV. *Oxinates de nickel et de cobalt*

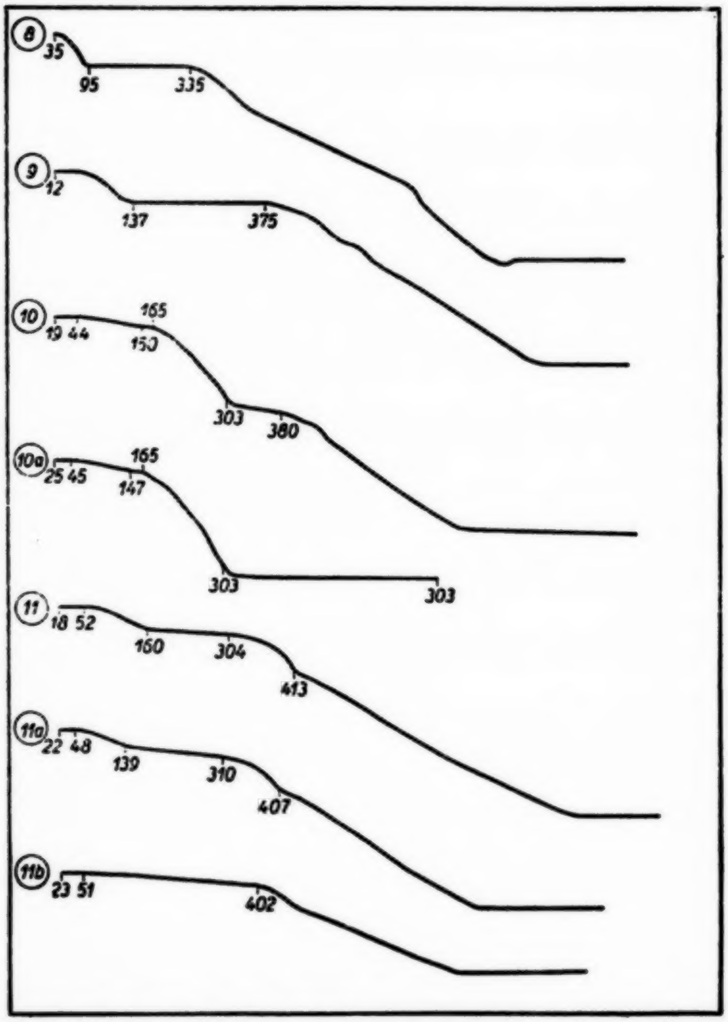
Contrairement aux indications de la littérature [17, 20], les oxinates de nickel et de cobalt séchés à l'air après précipitation sont des composés dihydratés bien définis: $Ni(C_9H_6NO)_2$, $2H_2O$ et $Co(C_9H_6NO)_2$, $2H_2O$. L'oxinate de nickel dihydraté (courbe N° 6; Tableau IV) commence à se déshydrater aux environs de 123° en donnant le sel anhydre dont le palier de stabilité s'étend de 219 à 340°, puis une décomposition relativement rapide conduit vers 700° au métal qui se réoxyde rapidement en NiO lorsque toute trace de matière organique a disparu. Cette réoxydation est clairement indiquée par la reprise de poids précédent le palier final sur nos courbes d'analyse thermogravimétrique.

L'oxinate de cobalt se conduit de même (courbe N° 7; Tableau IV). Le dihydrate est stable jusque vers 115°, le palier de stabilité du sel anhydre s'étend de 206 à 306° puis une décomposition qui va en s'accélérant conduit au métal se réoxydant ensuite en CoO.

Bibliographie p. 285.

TABLEAU IV

Composés	% métal théorique	% métal trouvé	Température °C
$Ni(C_9H_6NO)_2$. $2H_2O$	15.82	15.19	123
$Ni(C_9H_6NO)_2$	16.92	16.81	340
$Co(C_9H_6NO)_2$. $2H_2O$	15.38	15.20	115
$Co(C_9H_6NO)_2$	16.97	16.80	306



Courbes de pyrolyse des oxinates de Fe, Al, Tl, Ti: 8. Oxinate de Fe; 9. Oxinate d'Al; 10 et 10a. Oxinate de Tl; 11, 11a et 11b. Oxinate de Ti.

Bibliographie p. 285.

V. *Oxinates de fer et d'aluminium*

L'oxinate de fer, contrairement aux précédents, ne donne aucun hydrate (courbe N° 8; Tableau V). Désséché incomplètement à la température ordinaire il commence sous l'effet du chauffage à perdre rapidement son humidité et le palier qui apparaît à partir de 95° correspond au composé anhydre $Fe(C_9H_6NO)_3$ stable jusque vers 335°. Il se produit ensuite une décomposition conduisant à un oxyde inférieur du fer (vraisemblablement un mélange de Fe et FeO) et la réoxydation de ce dernier permet d'aboutir à un palier correspondant à Fe_2O_3 à 700°.

L'oxinate d'aluminium obtenu suivant le mode opératoire classique est, comme le précédent, un sel anhydre $Al(C_9H_6NO)_3$ mais qui retient toujours de l'humidité même après un séchage prolongé sous courant d'air à la température ordinaire. L'analyse thermogravimétrique de ce précipité effectuée avec une vitesse de chauffage de 3° par minute (courbe N° 9; Tableau V) ne fait apparaître le palier du sel anhydre qu'au delà de 135° ce qui montre déjà que la température de 110° indiquée généralement pour la dessication, est un peu faible pour atteindre suffisamment vite la composition définie du sel anhydre.

TABLEAU V

Composés	% métal théorique	% métal trouvé	Température °C
$Fe(C_9H_6NO)_3$	11.44	11.44	100–336
		11.39	100–335
$Al(C_9H_6NO)_3$	5.93	5.82	375
	5.93	5.88	372

Il n'y a d'ailleurs aucun risque à se placer au moins à 150–200° pour réaliser le séchage à poids constant puisque cet oxinate, comme celui de magnésium, demeure stable jusqu'à 375°. Au-delà il subit une décomposition, avec une légère anomalie, non expliquée, vers 520°, pour aboutir à 700° à l'alumine Al_2O_3. Cette température n'a nullement besoin d'être élevée à 1000° comme le signalent **Dupuis et Duval**[13] pour obtenir la destruction totale de la matière organique; il est vraisemblable que la montée de température qu'avaient choisie ces auteurs pour leur analyse thermogravimétrique était trop rapide pour obtenir à 700° la pyrogénation complète des goudrons résultant de la destruction de l'oxine.

VI. *Oxinate de thallium*

Le mode de préparation et la formule de ce composé ont été indiqués, pour la première fois, par **Feigl et Baumfeld**[15]. — Nous l'avons préparé nous-mêmes suivant leur mode opératoire et nous avons obtenu un composé jaune pâle, très facile à sécher par un courant d'air à la température ordinaire. L'analyse thermogravimétrique (courbe N° 10; Tableau VI) ne nous a pas permis de retrouver le trihydrate mais elle met par contre, en évidence un monohydrate

TABLEAU VI

Composé	% Tl théorique	% Tl trouvé	Température °C
$Tl(C_9H_6NO)_3,\ H_2O$	31.22	31.18	44
$Tl(C_9H_6NO)_3$	32.10	32.18	150–165

$Tl(C_9H_6NO)_3$, H_2O qui se déshydrate très lentement à partir de 44°. Quelle que soit la lenteur de la montée de température adoptée, il faut atteindre 150° pour obtenir l'oxinate anhydre. De plus ce dernier possède un domaine de stabilité extrêmement restreint puisque dès 165° il commence à se décomposer rapidement. Si la température continue à s'élever régulièrement on constate que vers 300° la vitesse de décomposition se ralentit considérablement et il apparaît un palier incliné correspondant sensiblement au rapport Tl/partie organique = 3/5. Pour essayer de préciser l'existence de ce composé intermédiaire dans la décomposition de cet oxinate, nous avons, dans une deuxième analyse thermogravimétrique, maintenu la température à 300° pendant 2 heures. La courbe obtenue (No. 10a) accuse cette fois un palier très nettement horizontal à cette température, mais nos essais de dosage de la partie organique dans le résidu ont échoué. En effet, la dissolution de ce résidu dans l'acide HCl 3*N* donne une solution noire, riche en goudron provenant du craquage de la molécule d'oxine et ce n'est qu'aux températures supérieures (370–380°) que l'on peut éliminer ces goudrons par pyrogénation.

Enfin, aux températures supérieures à 380° la décomposition (courbe No. 10) devient rapide et conduit au métal Tl très divisé dont la volatilisation se manifeste déjà de façon très appréciable à 700°. Remarquons que parmi tous les oxinates que nous avons étudiés, seul, celui de thallium conduit au métal non réoxydé par calcination.

VII. *Oxinate de titane*

L'oxinate de titane précipité en solution tamponnée (acide acétique-acétate) en présence d'ions tartriques aurait, d'après BERG ET TEITELBAUM[9] la formule $TiO(C_9H_6NO)_2, 2H_2O$. Deshydraté par chauffage à 110° il conduirait au sel anhydre $TiO(C_9H_6NO)_2$ contenant 13.60 % de titane.

Le composé que nous avons soumis à l'analyse thermogravimétrique a été obtenu de la façon suivante: Par oxydation nitrique d'une solution de $TiCl_3$ R.P. on fait passer le titane à la valence 4; on chasse HNO_3 par H_2SO_4 et la solution sulfurique est complexée par addition d'un excès d'acide tartrique; à cette solution on ajoute l'oxine 0,4 *M* en solution acétique, neutralise par la soude et tamponne par une quantité suffisante d'acétate d'ammonium à 15%.

L'oxinate précipite alors et on le rassemble par une ébullition d'un quart d'heure. Après 3 heures de repos à 70–80° le précipité est filtré sur creuset poreux Pyrex N° 4, lavé par décantation à l'aide d'une solution chaude d'acétate d'ammonium à 1% puis à l'eau froide et on le sèche par aspiration à la trompe jusqu'à ce qu'il soit devenu une poudre facile à écraser sous la spatule; ce temps de séchage peut varier de 24 à 48 heures. Le composé est ensuite analysé comme pour les autres oxinates.

Les courbes d'analyse thermogravimétrique que nous avons obtenues ne confirment pas les résultats des auteurs précités[9]. On peut en effet, sur les courbes 11 et 11a — (correspondant respectivement aux essais 1 et 3) — faire les remarques suivantes:

1. A partir d'une température à peine supérieure à la température ordinaire

Bibliographie p. 285.

(40-50°) il y a déjà une perte d'eau mais celle-ci est, suivant les cas, supérieure ou inférieure à deux molécules. Il est vraisemblable que malgré les précautions prises, le sel n'avait pas été parfaitement séché et ne correspondait pas à un hydrate défini.

2. Aux environs de 100° il n'apparaît pas de palier correspondant à un composé défini. C'est à partir de 140–150° que l'on observe une portion presque horizontale de la courbe qui ferait penser à un tel composé mais de toute évidence, celui-ci n'est pas stable puisqu'il perd lentement mais régulièrement du poids jusque vers 330°.

3. Au delà de 330° la décomposition s'accélère et on aboutit finalement à l'oxyde TiO_2. Dans le Tableau VII nous avons rassemblé les résultats obtenus sur quelques oxinates de titane préparés dans des conditions identiques et examinés ensuite à la thermobalance (nous ne reproduisons sur la figure que 3 courbes).

TABLEAU VII

Essai No.	1 courbe II	2	3 courbe IIa	4	5	6 courbe IIb
% Ti initial	15.17	12.66	15.76	14.60	15.31	12.54
% Ti entre 100-120°	16.49	13.70	16.93	15.70	16.68	
% Ti vers 330°	16.78	14.08	17.46	16.73		13.58
% Ti vers 420°	19.81		20.65	19.30		16.56

Les oxinates obtenus n'ont donc pas initialement tous la même teneur en titane. Sauf pour le composé de l'essai No. 2 qui, porté un peu en dessous de 100°, possède à peu près le titre en titane correspondant à la formule $Ti(C_9H_6NO)_2$, les autres ont généralement une teneur supérieure.

La précipitation de l'oxinate de titane ne s'effectue donc pas de façon régulière; il n'est pas interdit de penser que suivant les conditions locales de pH et de température il se précipite, à côté de $TiO(C_9H_6NO)_2$ des composés s'échelonnant entre $Ti(OH)_2(C_9H_6NO)_2$ et $TiO(OH)_2$ en passant par $TiO(OH)(C_9H_6NO)$.

Le palier incliné observé sur les courbes entre 100 et 300° pourrait alors correspondre à la fin du départ d'eau perdue par les différents composés existant dans le mélange initial suivant les réactions:

$$Ti(OH)_2(C_9H_6NO)_2 \rightarrow H_2O + TiO(C_9H_6NO)_2$$

$$2\ TiO(OH)(C_9H_6NO) \rightarrow H_2O + Ti_2O_3(C_9H_6NO)_2.$$

Mais ce ne sont là que des schémas hypothétiques qu'il est difficile de vérifier étant donné la complexité de la nature des ions que peut former le titane tétravalent dans la solution soumise à la précipitation.

Dans l'essai No. 6, on a soumis à l'analyse thermogravimétrique un oxinate de titane résultant de l'extraction au chloroforme dans un Soxhlet de l'oxinate préparé comme précédemment. L'extraction est loin d'être complète et laisse un produit jaune pâle abondant; la solution chloroformique jaune donne par évaporation un résidu dont la teneur en titane est 12.54 %, inférieure par conséquent à celle de $TiO(C_9H_6NO)_2$ (13.60 %). Comme le montre la courbe (N° 11b) ce produit se décompose lentement entre 50° et 350° et son titre en titane vers 350° est égal à 13.58% correspondant à $TiO(C_9H_6NO)_2$. On peut donc supposer que l'on a extrait, par le chloroforme, un produit contenant principalement le composé $Ti(OH)_2(C_9H_6NO)_2$ (titrant 12.90 % Ti) qui a perdu, entre 50 et 330° une molécule d'eau suivant la réaction écrite plus haut.

En conclusion, nous sommes en droit de formuler les plus expresses réserves sur l'exactitude d'un dosage gravimétrique ou volumétrique (par bromatométrie) du titane sous forme d'oxinate. Tout au plus cet oxinate pourra servir, comme le sel de cupferron, à séparer le titane de sa solution qu'on pourra ensuite doser par pesée de TiO_2 résultant d'une calcination à une température de l'ordre de 600°.

VIII. *Oxinate de zirconium*

D'après BALANESCU[1] le nitrate de zirconium (et non le sulfate ou le chlorure) réagit avec l'oxine en solution tamponnée acétique-acétate en formant un composé dont la formule serait $Zr(C_9H_6NO)_4$ après séchage à 130°. Cet auteur indique que la composition du précipité peut varier de 2 ZrO_2, $3C_9H_6NOH$ à $Zr(C_9H_6NO)_2$ "suivant le degré de dispersion de l'agrégat plutôt que pour des raisons chimiques".

a. *Oxinate obtenu à partir du nitrate de zirconium*

Nous avons d'abord préparé l'oxinate de zirconium suivant la méthode recommandée par BALANESCU. La solution de nitrate est amenée à quelques ml par concentration au bain de vapeur, additionnée d'acide nitrique (d = 1.2) puis concentrée à nouveau sans aller jusqu'à dessication complète. L'opération est répétée deux à trois fois. Après dilution, la solution est traitée par l'oxine en solution chlorhydrique ajoutée en excès (10%). On neutralise exactement par la soude en agitant; à la fin de la neutralisation un précipité jaune verdâtre apparaît et, pour obtenir une précipitation totale, on ajoute une solution d'acétate d'ammonium à 15%. Après une ébullition d'une heure le précipité a conservé sa couleur jaune verdâtre initiale. On laisse décanter deux heures à 70–80° et filtre sur creuset Pyrex N° 4, lave par décantation avec une solution d'acétate d'ammonium à 1% et finalement à l'eau froide. Puis on sèche par aspiration. Ces opérations de filtration et lavage sont délicates; le précipité est en effet très fin et très léger, il décante mal. Si le lavage est trop prolongé on observe un filtrat troublé par de la zircone provenant vraisemblablement d'une hydrolyse du précipité.

L'analyse thermogravimétrique du précipité séché à l'air nous a conduits aux résultats suivants: (courbe N° 12; Tableau VIII).

Entre 25 et 60° on observe un premier palier très court ne correspondant à aucun hydrate défini, suivi d'une perte de poids d'abord très nette entre 60 et 125° et beaucoup plus lente ensuite entre 125 et 320°. Enfin, au delà de 430° la décomposition s'accélère et aboutit à l'oxyde ZrO_2. Nous retrouvons ici des phénomènes sensiblement analogues à ceux observés dans le cas de l'oxinate de titane.

Bibliographie p. 285.

Les résultats obtenus sur deux oxinates préparés dans les mêmes conditions sont indiqués dans le tableau VIII (essais No. 1 et No. 2).

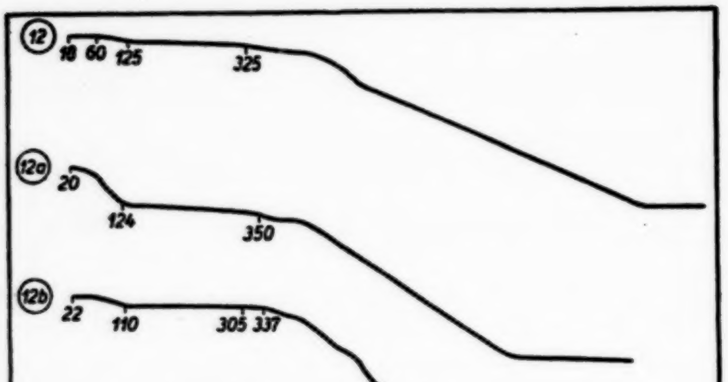
Si nous considérons que la teneur en. Zr dans le composé $Zr(C_9H_6NO)_4$ est théoriquement 13.66%, qu'elle est de 23.07 % dans le composé $ZrO(C_9H_6NO)_2$, on peut supposer que l'oxinate obtenu serait plutôt un sel de zirconyle qu'un sel de zirconium; plus vraisemblablement encore un mélange de composition variable et peu stable.

b. *Oxinates obtenus à partir des sulfate et chlorure de zirconium*

Nous avons ensuite précipité, toujours de la même manière, l'oxinate à partir, cette fois, d'une solution de sulfate de zirconium: dans un premier cas (essai No. 3) ce sulfate provenait de la solution de nitrate évaporée plusieurs fois en présence d'acide sulfurique; dans un autre cas (essai No. 4) on partait de sulfate anhydre $Zr(SO_4)_2$.

Dans ces conditions les résultats obtenus (courbe No. 12a; Tableau VIII) ne sont pas compatibles avec l'existence d'un oxinate bien défini. Il en est de même avec l'oxinate précipité à partir du chlorure de zirconyle $ZrOCl_2, 8H_2O$ (courbe 12b; essai No. 5; Tableau VIII).

Il ressort de l'interprétation de ces différents essais que l'oxinate de zirconium précipité suivant la méthode habituelle n'est pas un composé défini



Courbes de pyrolyse des oxinates de Zr, V, Mo, W, Th: 12, 12a et 12b. Oxinate de Zr; 13. Oxinate de V; 14. Oxinate de Mo; 15. Oxinate de W; 16. Oxinate de Th.

se prêtant à la détermination gravimétrique du zirconium, à moins que l'on se contente de peser l'oxyde ZrO_2 obtenu après calcination.

TABLEAU VIII

Essai No.	1 courbe 12	2	3 courbe 12a	4	5 courbe 12b
% Zr initial	21.34	24.7	26.95	20.15	14.61
% Zr vers 100°	21.77	25.6	29.36	23.6	15.15
% Zr vers 300°	22.32	25.65	30.22	24.6	15.4

Comme dans le cas du titane, il est vraisemblable que le précipité contienne, en proportion variable, $ZrO(C_9H_6NO)_2$, $Zr(OH)_2(C_9H_6NO)_2$, $ZrO(OH)(C_9H_6NO)$, $ZrO(OH)_2$. Quant au sel $Zr(C_9H_6NO)_4$ indiqué par BALANESCU, il ne se forme probablement pas pour les raisons suivantes: On ne connaît avec certitude que $Zr(SO_4)_2$ à l'état anhydre; en solution, les ions Zr^{+4} ne peuvent exister qu'en milieu très acide et se transforment en ions zirconyles ZrO^{+2} par hydrolyse lorsque le pH augmente. Or, dans les conditions de précipitation des oxinates (pH = 3) ces ions zirconyles prédominent certainement et les oxinates de zirconyle ont plus de chance de précipiter que l'oxinate de zirconium. D'autre part, parmi tous les oxinates que nous avons étudiés, seul celui de thorium comporte 4 restes d'oxine fixés sur l'atome de métal, tous les autres oxinates n'en présentent que 2 ou 3 au maximum. Nous aurons l'occasion de revenir sur ce point.

IX. *Oxinate de vanadium*

L'oxine réagit à froid sur les solutions vanadiques en donnant un précipité jaune qui vire rapidement au noir. D'après les auteurs[21] qui ont étudié cet oxinate, le composé noir serait l'anhydride de l'acide $VO(OH)(C_9H_6NO)_2$ et il correspond à la formule $(C_9H_6NO)_2{=}VO{-}O{-}VO{=}(C_9H_6NO)_2$, c'est-à-dire $V_2O_3(C_9H_6NO)_4$.

Nous avons préparé l'oxinate de vanadium de la façon suivante: une solution de vanadate d'ammonium (*M*/50 en V) est additionnée de la quantité convenable d'oxine (avec un excès de 10%) 0.1 *M* dans HCl *N*/5. Dans ces conditions le précipité commence déjà à se former; on neutralise lentement, en agitant, avec NaOH *N*/10 de manière à amener le pH au voisinage de 4.0–4.5 en présence de rouge de méthyle et on tamponne avec le mélange acide acétique-acétate d'ammonium exactement à pH 4.5. La solution est portée à 80–90° pendant 1 h; on laisse refroidir, filtre sur creuset Pyrex N° 4 et sèche par aspiration à la trompe.

L'analyse thermogravimétrique de cet oxinate nous a conduits aux conclusions suivantes (courbe No. 13; Tableau IX). Le composé, séché suffisamment longtemps par aspiration à la trompe, ne contient plus d'humidité ni d'eau d'hydratation. Il est stable jusque vers 238–240°, température à laquelle il subit une légère perte de poids pour donner un nouveau composé jusque vers 260-270°.

Bibliographie p. 285.

A partir de 270° une décomposition d'abord lente mais qui s'accélère après 370° conduit finalement à l'anhydride V_2O_5. Le calcul des pertes de poids nous indique que le composé stable jusqu'à 240° possède une teneur en vanadium comprise entre 13.65 et 13.70% V et que c'est seulement à partir de 250° que l'on obtient le composé titrant 14.04 % de V, correspondant à $V_2O_3(C_9H_6NO)_4$. La perte de poids entre 240 et 250° équivalant au départ d'une molécule d'eau pour 2 molécules d'oxinate, nous pouvons admettre que le composé initial a la formule $VOOH(C_9H_6NO)_2$.

Le tableau IX rassemble les résultats de nos calculs d'après 3 courbes d'allure identique et dont fait partie la courbe No. 13.

TABLEAU IX

Composés	% V théorique	% V trouvé	Température °C
$VO(OH)(C_9H_6NO)_2$	13.66	13.67	238
,,	,,	13.60	240
,,	,,	13.72	240
$V_2O_3(C_9H_6NO)_4$	14.04	13.93	238–268
,,	,,	14.05	240–270
,,	,,	14.08	240–272

Nous avons vérifié la composition des deux sels de deux manières différentes:

1°) en pesant après maintien à 120°, l'oxinate préparé à partir d'une quantité connue de vanadium;

2°) en dosant le vanadium dans l'oxinate porté à 120° et dans l'oxinate porté à 270°.

Pour ces dosages, l'oxinate était détruit par HCl et HNO_3, puis par un traitement final à $HClO_4$. Les ions vanadiques en solution étaient alors réduits en ions vanadyles par un excès de sel ferreux dont l'excès était titré en retour par $K_2Cr_2O_7$ *N*/10 en présence de H_3PO_4 et de diphénylsulfonate de baryum comme indicateur.

Les résultats de ces essais, rassemblés dans les tableaux X et XI sont en bon accord avec l'hypothèse que nous avons émise.

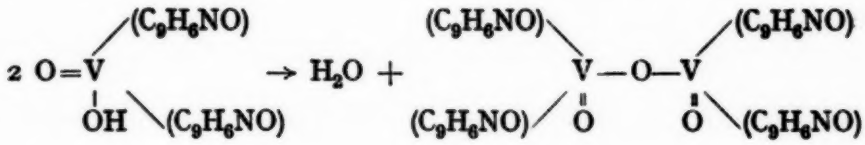
TABLEAU X

Essai	Volume	V engagé g	Poids oxinate obtenu g	% V trouvé
1	300	0.3534	2.566	13.77
2	300	0.3537	2.5495	13.87
3	300	0.3537	2.545	13.95
4	300	0.3099	2.233	13.88
5	600	0.6198	4.487	13.81
6	600	0.6198	4.478	13.84

En conséquence nous voyons que les indications de la littérature en ce qui concerne le dosage du vanadium sous forme d'oxinate sont en partie inexactes.

Bibliographie p. 285.

Dans les conditions habituelles de séchage du précipité (140°), on obtient $VO(OH)(C_9H_6NO)_2$ et non pas $V_2O_3(C_9H_6NO)_4$ qui existe seulement entre 250–270° et qui se forme à partir de 240° environ suivant la réaction:



$$2\,O{=}V(OH)(C_9H_6NO)_2 \rightarrow H_2O + (C_9H_6NO)_2V({=}O){-}O{-}V({=}O)(C_9H_6NO)_2$$

Nous croyons donc qu'il est plus indiqué, dans le cas des dosages gravimétriques de vanadium sous cette forme, de peser le précipité après chauffage à poids constant vers 200°, d'effectuer les calculs en se basant sur la teneur en V de 13.66 % correspondant à $VO(OH)(C_9H_6NO)_2$, plutôt que de s'efforcer d'obtenir $V_2O_3(C_9H_6NO)_4$ dont le domaine de stabilité (250–260°) est vraiment trop restreint.

TABLEAU XI

Essai	Température: 120°C		Température: 270°C	
	Oxydo-réduction	Thermogravimétrie	Oxydo-réduction	Thermogravimétrie
1	13.64	13.80		
2	13.53	13.70	14.00	14.05
3		13.70		14.11
4		13.72		14.11
5	13.55		14.00	13.97

X. *Oxinates de molybdène et de tungstène*

D'après la littérature[2], l'oxinate de molybdène, précipité à partir d'une solution de molybdate d'ammonium en présence d'acétate, aurait une composition correspondant à $MoO_2(C_9H_6NO)_2$ après séchage à 130–140°.

Si nous examinons nos résultats d'analyse thermogravimétrique (courbe No. 14; Tableau XII) sur un tel précipité, nous observons d'abord un palier qui correspond à l'hydrate $MoO_2(C_9H_6NO)_2$, 0.5 H_2O non encore signalé et dont le domaine de stabilité s'étend de la température ordinaire jusqu'à 138° environ. Puis au delà, cet hydrate perd son eau et donne l'oxinate anhydre connu $MoO_2(C_9H_6NO)_2$ qui demeure stable vers 326° puis subit une décomposition allant en s'accélérant et aboutissant à l'oxyde MoO_3 déjà légèrement volatil à 700°.

Par contre l'oxinate de tungstène, comme **Halberstadt**[18] l'a déjà signalé, ne donne aucun hydrate. Le précipité obtenu à partir d'une solution de tungstate de sodium en milieu acétique-acétate possède une formule analogue à celle du sel de molybdène, $WO_2(C_9H_6NO)_2$; il demeure stable jusque vers 280°, se décompose ensuite lentement puis de plus en plus vite conduisant finalement à l'oxyde WO_3 (courbe No. 15; Tableau XII).

Le dosage de ces métaux sous forme d'oxinates est donc très possible à condition de sécher le sel de molybdène entre 140 et 300° et celui de tungstène en dessous de 280°; d'ailleurs ce dernier est très facile à sécher à la température ordinaire par aspiration sur creuset filtrant.

TABLEAU XII

Composés	% métal théorique	% métal trouvé	Température °C
$MoO_2(C_9H_6NO)_2, 0.5\ H_2O$	22.56	22.13	137
$MoO_2(C_9H_6NO)_2$	23.07	22.6	326
,,	23.07	22.6	330
,,	23.07	22.75	328
$WO_2(C_9H_6NO)_2$	36.5	35.83	282
,,	36.5	35.7	285
,,	36.5	37.8	280

XI. *Oxinate de thorium*

Selon Berg[3] les sels de thorium sont précipités par l'oxine en solution tamponnée acétique-acétate en donnant un composé jaune citron contenant à la fois de l'eau et de l'oxine de cristallisation: $Th(C_9H_6NO)_4, (C_9H_6NOH), xH_2O$.

Aux environs de 80–90°, ce composé perdrait ses molécules d'eau, sa couleur virant du jaune au rouge orangé. Le produit serait alors bien cristallisé mais on ne pourrait obtenir la constance de poids par séchage à 105–110°; il faudrait une montée uniforme de température jusqu'à 150–160° pour que l'on obtînt de façon précise l'oxinate normal: $Th(C_9H_6NO)_4$. Nos propres résultats d'analyse thermogravimétrique (courbe No. 16; Tableau XIII) effectuée sur l'oxinate préparé suivant la technique de Berg nous obligent à apporter quelques corrections aux conclusions de cet auteur.

Depuis la température ordinaire jusqu'à 130° le poids se maintient pratique-

TABLEAU XIII

Composés	% Th théorique	% Th trouvé	Température °C
$Th(C_9H_6NO)_4, (C_9H_6NOH)$	24.34	24.4	130
$2\ Th(C_9H_6NO)_4, (C_9H_6N)_2O$	24.60	24.86	142
$4\ Th(C_9H_6NO)_4, (C_9H_6N)_2O$	26.48	26.62	245
$Th(C_9H_6NO)_4$	28.71	28.82	345

ment constant, pour décroître ensuite de façon irrégulière jusqu'à 275°. Un ralentissement très net est observé entre 142 et 175° et un palier assez court entre 232 et 245°. Le palier qui s'amorce à 275° se maintient jusqu'à 345° environ et au delà se produit la décomposition de l'oxinate qui conduit à l'oxyde ThO_2 (obtenu bien avant 700°).

D'après les calculs de perte de poids correspondant aux différentes étapes de cette analyse thermogravimétrique, on peut admettre:

1. que le composé séché à la température ordinaire répond sensiblement à la formule $Th(C_9H_6NO)_4, (C_9H_6NOH)$, sans eau de cristallisation. Il demeure très stable jusque vers 80° mais c'est surtout après 136° qu'il perdrait probablement une molécule d'eau pour deux molécules d'oxinate suivant l'équation:

$$2\ [Th(C_9H_6NO)_4, (C_9H_6NOH)] \rightarrow H_2O + 2\ Th(C_9H_6NO)_4\ (C_9H_6N)_2O,$$

ce dernier composé correspondant au palier incliné 142-175° et qui, perdant encore une molécule d'éther de dioxyquinolyl, donnerait le composé $4\ Th(C_9H_6NO)_4.\ (C_9H_6N)_2O$ décelé par le palier 232-245°.

C'est finalement à partir de 275° seulement et jusqu'à 345° que nous obtenons le palier de stabilité de l'oxinate normal $Th(C_9H_6NO)_4$, donc à une température nettement supérieure à celle indiquée par BERG.

Il faut remarquer toutefois qu'étant donnée l'inclinaison des paliers observés au dessus de 140° les composés intermédiaires que nous indiquons n'ont qu'une faible stabilité et un chauffage prolongé en-dessous de 275° permet très certainement d'obtenir l'oxinate normal. Néanmoins nous préconisons pour l'obtenir à coup sûr et de façon rapide, le chauffage à 300°.

CONCLUSIONS

Il est bien évident que les résultats que nous venons d'exposer présentent d'abord un intérêt en chimie analytique puisqu'ils montrent que tous les oxinates que nous avons étudiés, à l'exception de ceux de titane et de zirconium, se présentent sous forme de composés définis très peu solubles et pouvant par conséquent servir au dosage des cations. D'autre part, l'analyse thermogravimétrique nous a permis de préciser les conditions de température exactes pour le séchage ou la déshydration de ces précipités, c'est-à-dire pour réaliser des opérations gravimétriques sûres.

D'autres remarques se dégagent encore de cette étude. Tous les oxinates des cations bivalents examinés cristallisent avec deux molécules d'eau, qui s'éliminent simultanément sous l'action de la chaleur; tous les autres hydrates signalés par la littérature nous paraissent plus que douteux. Parmi les trois cations trivalents étudiés, seul le thallium conduit à un oxinate hydraté, mais ce monohydrate est peu stable. Ceux de fer et d'aluminium précipitent à l'état anhydre mais ne peuvent être séchés à température ordinaire contrairement aux autres oxinates hydratés ou anhydres; l'eau „d'humidité" est donc tout de même liée avec une certaine solidité sur ces deux composés. Enfin nous n'avons observé que dans le cas du thorium, la possibilité de fixation de 4 restes d'oxine sur le métal; cet oxinate étant également le seul à comporter de l'oxine de cristallisation comme ceci avait déjà été signalé.

Il nous semble intéressant de mentionner dès à présent que l'on peut interpréter, dans une certaine mesure, les remarques que nous venons de faire en comparant les rayons ioniques des cations étudiés mais nous nous réservons de revenir sur ce point de façon plus précise lorsque des essais, encore en cours, seront terminés.

Enfin, tous les oxinates définis que nous avons étudiés commencent à se décomposer à des températures comprises entre 300 et 375°. Celui de thallium fait exception avec une température de décomposition beaucoup plus basse (165°), il est peut être possible que la solidité de l'édifice moléculaire soit compromise par une réduction de Tl^{+3} en Tl^{+} ou même en métal puisque c'est finalement sous cette forme que se présente le résidu de la pyrolyse. Dans tous les autres cas le résidu final de calcination de l'oxinate est toujours l'oxyde du métal même si à un moment donné (Ni, Co, Fe) il s'est formé, dans le milieu réducteur que constituent les produits de décomposition de l'oxine, du métal. Ce dernier très divisé se réoxyde rapidement ensuite. La pyrolyse complète de l'oxinate et l'obtention finale de l'oxyde est en général suffisamment rapide à 700° sauf dans le cas de l'oxinate de cadmium pour lequel nous avons dû chauffer un peu plus fort pour atteindre le poids constant au bout d'un temps raisonnable.

RÉSUMÉ

Les auteurs ont utilisé l'analyse thermogravimétrique pour fixer les compositions des précipités d'oxinates de Mg, Cu, Zn, Cd, Mn, Ni, Co, Fe, Al, Tl, Ti, Zr, V, Mo, W, Th, ainsi que les domaines de stabilité des hydrates et des composés anhydres. Ils ont montré que tous peuvent être utilisés dans l'analyse gravimétrique sauf ceux de Ti et Zr qui se présentent sous forme de mélanges de composition variable. De nombreuses corrections ont été apportées aux données antérieures en ce qui concerne l'existence des hydrates et les domaines de stabilité des différentes combinaisons.

SUMMARY

By thermogravimetric analysis, the authors have ascertained the composition of oxinate precipitates; the compounds examined were these of: Mg, Cu, Zn, Cd, Mn, Ni, Co, Fe, Al, Tl, Ti, Zr, V, Mo, W, Th. Regions of stability for hydrates and anhydrous compounds were also established. It was proved that all of these oxinates could be used in gravimetric analysis except those of Ti and Zr which appeared to be mixtures of variable composition. The previous information about hydrates and stability of different compounds have thus received a certain number of modifications.

ZUSAMMENFASSUNG

Mit Hilfe der thermogravimetrischen Analyse haben die Verfasser die Zusammensetzung einer Reihe von Oxinaten (Mg, Cu, Zn, Cd, Mn, Ni, Co, Fe, Al, Tl, Ti, Zr, V, Mo, W, Th) sowie die Temperaturgrenzen, innerhalb derer die Hydrate und die wasserfreien Verbindungen beständig sind, festgestellt. Es wurde gezeigt,

Bibliographie p. 285.

dass alle untersuchten Oxinate in der thermogravimetrischen Analyse verwendet werden können, mit Ausnahme der Oxinate von Ti und Zr, welche Gemische von wechselnder Zusammensetzung darstellen. Frühere Angaben über die Existenz der Hydrate und die Beständigkeit der verschiedenen Verbindungen wurden vervollständigt oder richtiggestellt.

BIBLIOGRAPHIE

[1] G. Balanescu, *Z. anal. Chem.*, 101 (1935) 101.
[2] G. Balanescu, *Ann. Chim. anal. appl.*, 12 (1930) 259.
[3] R. Berg, *Die Analytische Verwendung von o-Oxychinolin „Oxin" und seiner Derivate.* 2. Aufl. Stuttgart (1938) p. 65.
[4] R. Berg, *Z. anal. Chem.*, 71 (1927) 23.
[5] R. Berg, *Z. anal. Chem.*, 70 (1927) 341.
[6] R. Berg, *Z. anal. Chem.*, 71 (1927) 171.
[7] R. Berg, *Z. anal. Chem.*, 71 (1927) 321.
[8] R. Berg, *Z. anal. Chem.*, 76 (1929) 202.
[9] R. Berg et M. Teitelbaum, *Z. anal. Chem.*, 81 (1930) 1.
[10] G. Charlot et D. Bezier, *Méthodes modernes d'analyse quantitative minérale* 2 éd. Paris (1949) p. 231.
[11] Cl. Duval, *Anal. Chim. Acta*, 1 (1947) 341.
[12] Th. Duval et Cl. Duval, *Anal. Chim. Acta*, 2 (1948) 50.
[13] Th. Dupuis et Cl. Duval, *Anal. Chim. Acta*, 3 (1949) 203.
[14] Th. Dupuis, J. Besson et Cl. Duval, *Anal. Chim. Acta*, 3 (1949) 603.
[15] F. Feigl et L. Baumfeld, *Anal. Chim. Acta*, 3 (1949) 83.
[16] J. F. Flagg, *Organic Reagents.* New York (1948) p. 160.
[17] H. R. Fleck et A. M. Ward, *Analyst*, 58 (1933) 388.
[18] S. Halberstadt, *Z. anal. Chem.*, 92 (1933) 86.
[19] C. C. Miller et I. C. McLennan, *J. Chem. Soc.*, (1940) 656.
[20] A. D. Mitchell et A. M. Ward, *Modern Methods in quantitative Chemical Analysis*, 1st Ed. (1922).
[21] R. Montequi, *Anales Soc. Esp. phys. Quim.*, 30 (1932) 567.
et R. Montequi et M. Gallego, *Anales Soc. Esp. phys. Quim.*, 32 (1934) 134.
[22] S. Peltier et Cl. Duval, *Anal. Chim. Acta*, 1 (1947) 353.

Reçu le 24 octobre 1949

THE DIRECT SEMI-MICRO DETERMNIATION OF OXYGEN IN ORGANIC SUBSTANCES

by

H. W. DEINUM AND A. SCHOUTEN
Staatsmijnen in Limburg, Central Laboratory, Geleen (Netherlands)

INTRODUCTION

The oxygen content of simple organic substances may be determined indirectly. If, however, these substances are composed of several elements, the determination of the oxygen content becomes inaccurate and takes up much time. A direct method is particularly desirable for determining the oxygen content of coal[2], petroleum products[3] and rubber[4]. With these products it may only be necessary to determine the oxygen content.

The importance of the direct determination of oxygen in coal is proved by the fact that in the application of the indirect method the moisture, sulphur, ash, nitrogen, carbon and hydrogen contents have to be determined. It will be clear that the indirect method is inaccurate owing to the accumulation of errors and that it is less speedy than the direct one.

The catalytic reduction method proposed by TER MEULEN can be applied in a few cases only and it is not suited for determining the oxygen content of coal.

In 1947 SPOONER[2] published a method for the determination of oxygen in coal on the macroscale which can be summarized as follows. The sample is cracked in a stream of pure nitrogen and the products of decomposition are swept over carbon, heated up to a temperature of 1200° C. All the oxygen is thereby converted to carbon monoxide whereafter the oxygen content is found by determining the carbon monoxide quantitatively. We have tried this method on the microscale, for our purposes, however, the results were not satisfactory. For a more thorough investigation the procedure was split up into three parts:

a. the elimination of oxygen from the nitrogen

b. the principal reaction; pyrolysis of the sample and conversion of all the oxygen to CO

c. the determination of the resulting CO in the form of CO_2.

These points were studied in the order a - c - b.

The investigations will be reviewed in the same order.

Nitrogen purification

The oxygen content of the available nitrogen ranged between 0.05 and 0.06 %, owing to which the blank value is unduly increased. Consequently this content had to be reduced to less than 0.01 %. Our efforts, however, to effect this reduction by passing the nitrogen over heated copper were not successful. Even when the copper was activated by oxidation and subsequent reduction at the lowest temperature possible, the result desired was not obtained. Also the addition of 1 or 2 % hydrogen was of no avail.

The oxygen content of the nitrogen could be determined by making the oxygen react with copper in the presence of an ammoniacal solution of ammonium chloride[5]. We found that this principle could also be applied to advantage for stripping the oxygen from the nitrogen.

The removal of the ammonia and water vapour does not present any difficulties. For the procedure of this method we refer to the appended standard test.

Determination of the carbon monoxide formed

SPOONER[2] determines the carbon monoxide formed in the following manner. After the removal of any hydrogen sulphide, the nitrogen-carbon monoxide mixture is dried. Then, an excess of dry carbon dioxide-free air is added and the carbon monoxide is oxidized with hopcalite at a temperature of 95° C. The resulting CO_2 may be determined gravimetrically or by titration.

When air with a carbon monoxide content of 1 % was passed over hopcalite (conditioned at 200° C) at a rate of 8 l/h and a temperature of 95° C, all CO could be determined in the form of CO_2.

It should be taken into account, however, that during the thermal decomposition hydrogen will also be formed which, by the action of the hopcalite, will be oxidized to water. If hydrogen was added to the air - carbon monoxide mixture, *not* all CO could be determined as CO_2.

From experiments it proved that if the heating of the hopcalite (at 95° C) was continued in a stream of dry CO_2-free air there was an uninterrupted evolution of CO_2. According to SPOONER this has a marked effect when the determination is carried out on a microscale, but is negligible in tests on a macroscale. Moreover we found that an increase in the heating temperature gave rise to the formation of water vapour.

The absorbed CO_2 however, could not be expelled quantitatively in a simple manner so that this method had to be rejected.

From the literature[6] it is known that red mercuric oxide is used for the oxidation of carbon monoxide. We investigated if, instead of hopcalite, this oxidant might be applied to the determination of oxygen. The oxide was obtained by heating mercury nitrate. After the powder had been screened, the mercuric oxide was conditioned by heating it for 10 hrs in a stream of dry carbon dioxide-free air at a temperature of 250° C.

The mercuric oxide thus conditioned was used in the following tests:

After the addition of 1 % carbon monoxide, a stream of dry CO_2-free air, adjusted to a rate of 8 l/h, was successively passed through:

a. a tube containing mercuric oxide (150° C)
b. a baryta washer.

The amount of carbon dioxide formed was determined titrimetrically; in all tests the amount of carbon monoxide added could be entirely recovered in the form of carbon dioxide. Also in the presence of hydrogen, reliable values were obtained. For the success of the test, however, it is essential that, after the gas sample has passed through the apparatus, dry pure air should be led over the mercuric oxide for a while and the temperature of the oxide should be raised to 250° C. As a result:

a. the adsorbed carbon dioxide is rapidly and completely liberated,
b. the mercuric oxide is conditioned for the next test.

Under these circumstances carbon monoxide is completely oxidized at a temperature of 150° C; hydrogen, however, only to such a small extent that even at a content of 75 % the accuracy of the determination is not impaired.

Methane is not oxidized at 150° C.

The oxidation with mercuric oxide was so satisfactory that we prefer this method to the conventional oxidation with iodine pentoxide. In this case the great advantage presented by iodine pentoxide of enabling a simple determination of small amounts, is of no importance owing to the high values of the blanks.

Reaction in the tube

The carbon filling in the tube serves to convert the oxygen compounds, formed during the cracking process, into carbon monoxide.

At a temperature of 1100° C and the rate of flow used, all the oxygen compounds were quantitatively converted to CO. The blank values obtained, however, were considerably higher than those calculated from the oxygen content of the purified nitrogen.

In order to collect some data, we performed a series of tests with four types of carbon and two tubes of different material, *viz.* a quartz tube and a pythagoras tube.

The following types of carbon were tested:

1. activated carbon (Farnell carbon)
2. coke 10 % ash
3. coke 1.15 % ash
4. benzene soot.

particle size 2-5 mm

The benzene soot was prepared by incomplete combustion of thiophene-tree benzene in a glass tube. The soot deposit was collected and pleleted. These pellets were crushed to the proper size.

References p. 299.

The carbon samples were conditioned in the following manner: an amount of carbon was heated at 1150-1200° C in a stream of purified nitrogen for 5 × 24 hrs. After being cooled in a nitrogen atmosphere, the conditioned carbon was transferred into the reaction tube of the apparatus used for the determination of oxygen (length of the carbon filling 12 cm approx.)

These samples were used in the following tests:

A stream of purified nitrogen, adjusted to a rate of 1.5 l/h, was passed through:

a. the reaction tube with carbon filling (temp. 1100° C)
b. the furnace with mercuric oxide (temp. 150° C)
c. a baryta washer.

After the nitrogen had been passed through for 1 hour, the carbon dioxide was determined titrimetrically and calculated as oxygen (blank value).

TABLE I

Blank value calculated as mg oxygen					
Coke (10% ash)	Coke (1.15% ash)	Benzene soot		Farnell carbon	
Pythagoras Tube		Pythagoras Tube	Quartz Tube	Pythagoras Tube	Quartz Tube
0.35	0.85	1.25	0.23	0.87	0.30
1.12	0.43	0.91	0.29	0.82	0.42
0.55	0.67	1.25		0.70	0.39
0.64	1.04	1.25			0.41
1.10		0.91			
1.64					
1.10					
1.38					
1.72					

Table I shows that the blank value increases with the ash content of the coke. If the temperature is raised from 1100° tot 1200° C, the blank increases still further. For this test we used a pythagoras tube packed with coke (10 % ash). Calculated as oxygen, the blank values amounted to 2.21 - 4.30 - 1.86 - 2.16 mg (appreciably higher than those found at 1100° C). This phenomenon has been pointed out already by CHAMBERS[4].

In the following tests we always used a quartz tube with Farnell carbon. The quartz tube is appreciably better than the pythagoras tube. When examining the latter after the tests, we found its interior attacked to a depth of 2 mm.

The blanks obtained with the quartz tube and Farnell carbon ranged between 0.3 to 0.4 mg oxygen/h. These values, however, are still 0.1 to 0.2 mg higher than those calculated from the oxygen content of the nitrogen. The possibility that the carbon, particularly benzene soot, would still give off oxygen was considered unlikely. The most obvious assumption is that even the quartz tube is slightly attacked. This could be proved by the fact that the introduction of some quartz chips in the tube increased the value of the blank.

According to the publication by D. LUNDQVIST[7] a reaction between SiO_2 and C at temperatures below 1200° C should be considered possible. This phenomenon has also been mentioned in a recent publication by KIRSTEN[8]. Moreover, this investigator points out that the tube is also attacked by the carbon deposits formed during pyrolysis.*

A blank value of 0.3 to 0.4 mg, however, would already be sufficient for practical purposes. Pyrolysis of oxygen-free substances, however, gave blanks higher than 0.3 or 0.4 mg. In addition, when determining the amount of oxygen in substances with a known oxygen content, we invariably found that the values obtained, after making a correction for the blank, were too high.

The deviations found were very irregular, so that no extra correction could be made. In order to form a certain idea as to the degree of this interference and the factors by which it is influenced, we performed some tests in which the reaction tube was heated by two furnaces. In the first furnace the various organic substances were cracked at a temperature which was gradually increased to a maximum of 1100° C.

The second furnace contained the reducing agent, which in our case consisted of Farnell carbon; the furnace was kept at a temperature of 1100° C. After the thermal decomposition in the inert atmosphere had been completed, the first furnace was cooled down while a stream of nitrogen was passed through. During the test nitrogen escaped from immediately behind the reaction tube. The section of the tube heated in furnace I had been coated with a layer of carbon. In order to investigate the influence of the carbon layer on the blank, we restored the temperature of furnace I to 1100° C and passed the nitrogen at a rate of 1.5 l/h via the reaction tube and mercuric oxide (150° C) through baryta. After 1 hour the baryta was titrated (vide Table II, test A).

Finally, an oxygen-free compound (carbazole) was cracked in furnace I at a temperature which was gradually increased to 1100° C. From the beginning of the test the nitrogen was successively passed over mercuric oxide (150° C) and through the baryta washer at a rate of 1.5 l/h. After 1 hour, the baryta was titrated. This test indicates to what extent the blank value is affected by:

a. the carbon formed during pyrolysis
b. the action of the pyrolysis products.
(for results vide Table II, test B)

The results show that both the carbon formed during pyrolysis and the pyrolysis products affect the blank value unfavourably.

With respect to the figures given in Table I, the blank values of Table II are much higher.

The figures of Table II represent the total blank values caused by the oxygen content of the nitrogen, the reducing agent and the thermal decomposition of

---

* According to a recent publication by G. GRUBE AND H. SPIEDEL in *Z. Elektrochem.*, 53 (1949) 339 the reaction product of SiO_2 and C at approx. 1200° C is siliconmonoxide (SiO).

TABLE II

Quartz reaction tube packed with Farnell Carbon			Remarks
Total blank calculated as mg O_2			
Test			
A	3.37 2.84 3.32 1.39 1.39 1.31	Various organic substances with different C-contents	Influence of the carbon formed during pyrolysis
B	4.44 3.92	Carbazole (oxygen-free)	Influence of the carbon formed and the pyrolysis products

the organic substance. The blank values of Table II have a larger spread and prove to be highly dependent on the character of the organic compound. As a result hereof the blank value caused by the thermal decomposition cannot be made constant in this manner.

These extraordinarily high blank values can only be explained by assuming that the carbon, depositing on the tube during cracking reacts more strongly with the tube than does the carbon filling which is continuously kept at a high temperature.

This may be due to the fact that the section of the tube which is in contact with carbon gets coated with an insufficiently protective layer. This layer is but thin and its protective action decreases when the tube is repeatedly cooled and heated.

It is most unlikely that the coal should still react with the tube at temperatures below 800° C. In view of the foregoing we tried the following method. Part of the reaction tube was kept at a temperature of 1100° C. With respect to the direction of the gas stream the latter half of the heated section was packed with carbon. A platinum boat, containing the sample, was inserted in the cold section. After all free oxygen had been expelled from the apparatus, the boat was shifted to 3 or 5 cm in front of the heated section by means of a pusher. Then the boat was heated with a gas flame to 700° C approx. After the sample had been preheated in this manner, the boat was introduced into the heated section, where the sample was completely cracked.

In case the sample consists of coke, the oxygen can only be expelled by heating to a temperature of at least 1000° C.

In this manner the various conditions were fulfilled. We applied this procedure to the determination of oxygen in a large number of substances with a known oxygen content. The blanks were calculated from the values found.

The average value of the above 29 blanks is 0.54 mg oxygen, the highest value amounting to 0.63 mg, the lowest to 0.48 mg.

We applied the titrimetric determination of carbon dioxide, described by PIETERS[9]. This method is accurate for amounts of max. 12 mg carbon dioxide (corresponding with 4.4 mg oxygen). From this it follows that if a sample is used containing abt. 4 mg of oxygen, we may expect deviations of max. 2 % in the amount of oxygen determined.

Our efforts to increase the precision by determining a larger amount of oxygen and by weighing the carbon dioxide, instead of titrating it, have not always been successful. This problem is still under investigation.

The applicability of the method proves from Table IV.

With succinic acid difficulties were encountered. During its thermal decomposition hardly any carbon is deposited, whereas the blank is based on the formation of a thin carbon layer. This can be remedied by the addition of an oxygen-free substance, preferably carbazole.

It should be pointed out that the blank value is only constant for a certain assembly and for a definite method. It depends on the ash content of the carbon the heated surface of the tube, the material of the tube, the temperature and the length of the determination and finally also on the oxygen content of the nitrogen.

The blank obtained with an entirely different assembly was smaller by 0.2 mg. It was of the same constancy, however, as those obtained with the other assembly.

TABLE III

Sample	Blank, in mg O_2	Sample	Blank, in mg O_2
Anthracene	0.55	Cinchonine	0.54
	0.51		0.60
	0.53		0.63
Carbazole	0.55		0.49
	0.55		0.63
	0.51	*p*-Acetyltoluidide	0.50
β-Naphthol	0.63		0.52
	0.50		0.49
	0.52		0.48
	0.62		0.51
	0.55	*p*-Nitrotoluene	0.52
Benzoic acid	0.56		0.49
	0.54		0.49
	0.50		
	0.58		
	0.58		

TABLE IV

Sample	Weight of sample per test* (mg)	Percents by weight of oxygen		Deviation in percents by weight of oxygen
		Calculated	Determined	
β-Naphthol	30	11.1	11.3	+0.2
			11.1	0.0
			10.9	—0.2
			11.2	+0.1
			11.0	—0.1
Benzoic acid	15	26.2	26.2	0.0
			25.9	—0.3
			26.3	+0.1
			26.5	+0.3
			26.5	+0.3
Cinchonine	70	5.4	5.4	0.0
			5.5	+0.1
			5.6	+0.2
			5.4	0.0
			5.6	+0.2
p-Acetyltoluidide	30	10.7	10.6	—0.1
			10.6	—0.1
			10.5	—0.2
			10.5	—0.2
			10.6	—0.1
p-Nitrotoluene	15	23.4	23.0	—0.4
			23.2	—0.2
			23.0	—0.4

In conclusion we give the complete elementary analyses of benzoic acid and succinic acid (Table V).

The elementary analysis of fluorescein has also been included in this table. The deficit of the balance was formed by the ash content. From this it could be concluded that, apart from the ash, the sample did not contain appreciable amounts of other organic substances.

For the direct determination of oxygen, however, this conclusion would have been impossible.

Furthermore the complete analyses of some coal samples are given. All figures refer to bituminous ash and moisture free coal. The reason why the balances show only a small deficit is to be ascribed to the very low ash contents of the samples (less than 2 %).

The procedure followed has been outlined in the following standard method.

TABLE V

ELEMENTARY ANALYSES

Sample	Determined % by weight	Calculated % by weight
Succinic acid	C 40.6	40.64
	H 5.1	5.08
	O 54.4	54.28
	Sum 100.1	
Benzoic acid	C 68.8	68.84
	H 4.9	4.95
	O 26.3	26.21
	Sum 100.0	
Fluorescein (impure)	C 71.2	
	H 4.3	
	O 22.3	
Combustion residue	2.1	
	Sum 99.9	
Maurits coal Seam K	C 84.5	
	H 5.3	
	S 1.1	
	N 1.9	
	O 6.8	
	Sum 99.6	
Maurits coal Seam VII	C 87.8	
	H 5.0	
	S 1.9	
	N 1.8	
	O 3.7	
	Sum 100.2	
Emma coal Seam III/IV	C 88.5	
	H 4.9	
	S 1.2	
	N 2.0	
	O 3.3	
	Sum 99.9	
Emma coal boiler 57	C 88.8	
	H 4.7	
	S 1.0	
	N 1.8	
	O 3.8	
	Sum 100.1	
Hendrik coal seam XIV	C 90.1	
	H 4.1	
	S 1.1	
	N 1.5	
	O 3.0	
	Sum 99.8	

STANDARD SPECIFICATION
SEMI-MICRO DETERMINATION OF OXYGEN IN ORGANIC SUBSTANCES

1. *Principle*

The organic substance is cracked at 1050°-1100° C in a stream of oxygen-free nitrogen.

The pyrolysis products are reduced by means of carbon which has been heated up to 1050-1100° C, in which reduction the oxygen compounds are converted into carbon monoxide.

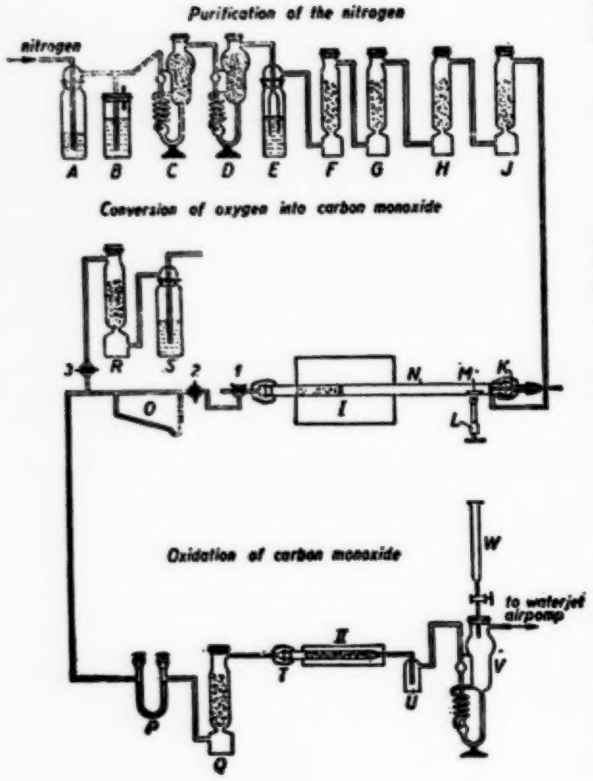
The CO-containing gas is oxidized to carbon dioxide by mercuric oxide and passed through baryta after which the carbon dioxide is determined titrimetrically.

2. *Reagents*

a. Hydrochloric acid, standardized about 0.05 *N*
b. Baryta, standardized about 0.05 *N*
c. Sulphuric acid (3 + 4). Mix 3 parts by volume of sulphuric acid (1.84) with 4 parts by volume of water.
d. Potassium hydroxide, pellets
e. Ammonia (0.91)
f. Ammoniacal ammonium chloride solution. Mix equal volumes of saturated ammonium chloride and ammonia (0.91)
g. Calcium chloride
h. Copper chips (thickness 0.5-1 mm)
i. Mercury
j. Ascarite
k. Anhydrone
l. Phosphorus pentoxide
m. Soda lime
n. Nitrogen
o. Activated carbon (2-5 mm). Condition Farnell activated carbon (PHL grade) by heating it for 5 × 24 hours at 1150-1200° C in a stream of oxygen-free nitrogen and cool in a nitrogen atmosphere.
p. Red mercuric oxide. Condition the mercuric oxide in a stream of carbon dioxide-free dry air for 10 hrs at 250° C.
q. Alcoholic solution of cresolphthalein; 10 g per litre alcohol (96%).

3. *Apparatus*

Vide figure.


Purification of the nitrogen
nitrogen
A
B
C
D
E
F
G
H
J
Conversion of oxygen into carbon monoxide
R
S
3
2
1
O
I
N
M
K
L
Oxidation of carbon monoxide
W
to waterjet airpump
T
II
U
V
P
Q

A	Wash-bottle with ammonia (0.91)
B	Mercury seal
C & D	Washers filled with copper chips and ammoniacal ammonium chloride solution
E	Wash-bottle (75 ml sulphuric acid (1.84) + 100 ml water). To prevent obstructions by ammonium sulphate the inlet tube must have a diameter of 1.5–2 cm.
F	Drying tower with calcium chloride
G	Drying tower with ascarite
H	Drying tower with anhydrone
J	Drying tower with phosphorus pentoxide
K	Flanged pusher, quartz
L	Gas burner
M	Platinum boat
N	Quartz reaction tube, length 75 cm, internal diam. 1.2 cm. The carbon layer (Farnell carbon or equivalent carbon) is kept between platinum discs.
O	Flowmeter
P	U-tube with solid potassium hydroxide
Q	Drying tower with anhydrone
R	Drying tower with soda lime
S	Wash-bottle with sulphuric acid (1.84)
T	Tube with red mercuric oxide
U	Mercury trap
V	Absorption vessel with baryta
W	Burette with hydrochloric acid

4. *Sample*

The amount of the increment shall be such that not more than 12 mg carbon dioxide will be formed, since a larger amount of carbon dioxide will render the titration incorrect.

Preliminary manipulations (*vide also remarks 1 to 3 inclusive*). Arrange the apparatus in the manner shown in the figure. Put cock 1 in position ⊥ and close the cocks 2 and 3. Sweep the air from the apparatus by means of nitrogen (rate 1.5 l/h). Then heat furnace I up to 1050-1100° C and furnace II up to 250°.

Connect the waterjet air-pump with the apparatus at V, open cock 3 and draw air through furnace II via S-R-P-Q at a rate of about 8 l/h. Reduce the temperature of furnace II to 150° C.

References p. 299.

Procedure. Weigh an appropriate amount (p mg) of the sample into a flamed platinum boat.

Put cock 1 in position $\vdash$, remove the ground stopper and pusher K and insert boat M in the reaction tube N, just behind the nitrogen feed.

Sweep any air from the apparatus by putting cock 1 in position $\perp$ and by passing nitrogen for 20 min. In the meanwhile fill burette W with 50 ml hydrochloric acid and transfer 50 ml baryta, 0.05 *N* (titre t_l), into absorption vessel V by means of a pipette; re-connect the burette with V. Close cock 3 and stop the waterjet air-pump.

Put cock 1 in position $\dashv$, open cock 2 and adjust the rate of the nitrogen stream to 1.5 l/h. Place the platinum boat at a distance of 3 cm from the furnace by means of the pusher (if the sample should consist of a more volatile compound, at a distance of about 5 cm).

Heat the reaction tube with the gas flame, gradually shifting the flame in the direction of the boat. The temperature of the tube should not rise above 600-700° C.

Insert the sample in the furnace as soon as the flame has been shifted up to the boat and crack at 1050°-1100° C.

If necessary, adjust the rate of the nitrogen stream by means of cock 2. After cock 1 has been in position $\dashv$ for 50 minutes, raise the temperature of furnace II up to 250° C. Close cock 2 after another 10 minutes and put cock 1 in position $\perp$. Open cock 3 and aspirate air via S-R-P-Q at a rate of 8 l/h.

Titrate the excess of baryta with 0.05 *N* hydrochloric acid (titre t_z) using cresolphthalein as an indicator (consumption V_z ml). Perform a blank in the above manner (remark 1) in which the sample is replaced by an organic oxygen-free substance.

5. *Calculation*

Calculate the oxygen content in % by weight with the formula:

$$\frac{(50 \cdot t_l - V_z \cdot t_z) \cdot 8 - c}{p} \times 100$$

where t_l = titre of the baryta
V_z = ml hydrochloric acid, consumed for titrating the excess of baryta
t_z = titre of the hydrochloric acid
p = weight of the sample in mg
c = correction for the blank value.

6. *Remarks*

1. The apparatus is calibrated for the blank value. To this end a test is performed with a pure organic oxygen-free substance. One may also use substances with a known oxygen content, taking the difference between the determined and the calculated value, as the blank value.

References p. 299.

2. The blank value only holds if furnace I is continually kept at the working temperature.
3. If furnace I has cooled off, the apparatus should be made ready for use in the following manner.
   Heat furnace I, crack about 300 mg carbazole and allow the gases to escape immediately via cock 1.
4. If Farnell carbon is not available benzene soot may be used, which is prepared as follows: burn an amount of thiophene-free benzene under a glass tube. Collect the soot, pellet it and crush the pellets to a grain size of 2-5 mm. Further proceed as described under *Reagents*.
5. Substances rapidly decomposing during combustion and having an oxygen content of more than 25 % (for example succinic acid) are mixed with carbazole.
6. The relative accuracy of the oxygen determination is 2%. After the apparatus has been made ready for use the analysis takes 1.5 hrs.

SUMMARY

The authors describe a method, based upon the procedure which in 1940 already was outlined by UNTERZAUCHER[1] and which afterwards was adapted by SPOONER[2] to the determination of oxygen in coal. This procedure involves pyrolysis of the sample at high temperatures and conversion of all the oxygen in the pyrolysis products into CO.

The CO formed is determined. In our test particular attention was paid to the elimination of the oxygen from the nitrogen, the degree in which the reaction tube was attacked by carbon and to a simple method for determining the carbon monoxide formed. By means of the method described abt. 4 mg of oxygen can be determined with a max. error of 0.1 mg and with a mean error of 0.05 mg.

The method has been applied to a wide variety of substances. A standard method is given.

RÉSUMÉ

Les auteurs décrivent une méthode basée sur le procédé déjà publié en 1940 par UNTERZAUCHER[1] et appliqué plus tard par SPOONER au dosage de l'oxygène dans les charbons. Cette méthode consiste à effectuer une pyrolyse de l'échantillon à haute température et à transformer tout l'oxygène en CO.

Le CO obtenu est dosé. On a étudié en particulier l'élimination de l'oxygène dans l'azote, l'attaque des tubes par le carbone et la méthode la plus simple pour déterminer l'oxyde de carbone formé. A l'aide de la méthode proposée, on peut doser environ 4 mg d'oxygène avec une erreur maximum de 0.1 mg et une erreur moyenne de 0.05 mg.

Cette méthode peut être appliquée à un grand nombre de substances.

Une méthode standard est donnée.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Verfasser beschreiben eine Methode, welche sich auf das von UNTERZAUCHER[1] im Jahre 1940 beschriebene und später von SPOONER[2] auf die Bestimmung von Sauerstoff in Kohle angewendete Verfahren gründet. In diesem Verfahren wird das zu analysierende Muster der Pyrolyse bei hoher Temperatur unterworfen und dann der gesamte Sauerstoff der Pyrolyseprodukte in CO übergeführt.

References p. 299.

Das gebildete CO wird bestimmt. Wir haben insbesondere die Entfernung des Sauerstoffes aus dem Stickstoff, die Korrosion des Rohres durch Kohlenstoff und die einfachste Methode zur Bestimmung von CO untersucht. Mit Hilfe der beschriebenen Methode können 4 mg Sauerstoff mit einem maximalen Fehler von 0.1 und einem durchschnittlichen Fehler von 0.05 bestimmt werden.

Das Verfahren wurde auf zahlreiche Substanzen angewendet und eine Standardmethode angegeben.

REFERENCES

[1] UNTERZAUCHER, *Ber.*, 73 (1940) 391.
[2] SPOONER, *Fuel in Science and Practice,* Vol. XXVI No. 1-15 (1947)
[3] R. A. DINERSTEIN AND R. W. KLIPP, *Anal. Chem.*, 21 (1949) 545.
[4] W. I. CHAMBERS, *Conference on Rubber Technology*, London, (1948).
[5] H. W. DEINUM AND J. W. DAM, *Anal. Chim. Acta*, 3 (1949) 353.
[6] J. D. MCCULLOUGH, R. CRANE AND A. O. BECKMAN, *Anal. Chem.* 19 (1947) 999.
[7] D. LUNDQVIST, *Acta Chem. Scand.*, 2 (1948) 177.
[8] W. KIRSTEN, *Mikrochemie*, 34 (1949) 151.
[9] H. A. J. PIETERS, *Anal. Chim. Acta*, 2 (1948) 263.

Received December 2nd, 1949

DIE OXYDATION DES ANTIMONS (III) AN DER QUECKSILBERTROPFELEKTRODE

von

D. COZZI UND S. VIVARELLI
Institut für analytische Chemie der Universität, Florenz (Italien)

In einem vorhergehenden Bericht[1] hat einer von uns eine neue Methode für die polarographische Bestimmung der metallischen Verunreinigungen im geläuterten Blei vorgeschlagen. Diese Methode bedient sich, unter anderem, der Möglichkeit Antimon in Gegenwart von anderen Elementen (insbesondere Cu, Fe, Bi) zu bestimmen, ohne irgendeine Trennung auf chemischem Wege vorauszusetzen, ausgenommen dass das Blei zum grösstem Teil in Form von Sulfat niedergeschlagen wird.

In der Literatur findet man kein Beispiel einer solchen Möglichkeit. Die Methode von V. BAYERLE[2] die bis heute, kleine Variationen ausgenommen, unverändert geblieben ist, gestattet die Bestimmung des dreiwertigen Antimons in Salzsäurelösung, doch nur bei Abwesenheit von Kupfer, Eisen und Wismut.

Zu denselben Schlussfolgerungen gelangen auch J. E. PAGE UND ROBINSON[3] welche jedoch die Anwendung von Schwefelsäurelösungen vorschlagen, wodurch es, diesen Verfassern gemäss, möglich wäre, die Trennung des Antimons vom Wismut auszuführen.

J. J. LINGANE[4] schlägt die Bestimmung von Antimon in Natronlauge, mit oder ohne Tartraten, vor, und ausserdem die Methode in saurer Lösung in Betracht zu ziehen.

Seine Untersuchung beschränkt sich lediglich auf den Reduktionsvorgang. Tatsächlich hat er nicht beachtet, dass bei solchen Bedingungen das Antimon eine Oxydationswelle zeigt, welche den Vorteil hat nicht von gewöhnlichen Metallen gestört zu werden. Dies wurde wahrscheinlich bei Anwendung von 0.01 %iger Gelatine als "Strommaximum-Abschaffer" verursacht. Wir werden sehen, dass bei solchen Bedingungen die Welle praktisch unsichtbar ist.

Die durch praktische Anwendung erhaltenen positiven Resultate und der Wunsch, den Verlauf des Oxydationsvorganges besser zu erklären, haben uns veranlasst, die Untersuchungen fortzusetzen wie im vorliegenden Aufsatz mitgeteilt wird.

Literatur S. 308.

Dreiwertiges Antimon in alkalischem Medium und bei Anwesenheit von Seignettesalz gibt eine anodische Welle, welche vollkommen reproduzierbar und der Antimonkonzentration proportional ist (Tabelle I).

TABELLE I

0.25 MOL. IN SEIGNETTESALZ, 1.5 MOL IN NaOH, LÖSUNG

Sb^{+3} (Mol)	Wellenhöhe (mm)	Galv. Empf.	μA	$\mu A/Sb$(mMol)
$7.10 \cdot 10^{-4}$	41.0	1/20	2.46	3.46
$7.40 \cdot 10^{-4}$	42.5	1/20	2.55	3.45
$1.94 \cdot 10^{-3}$	45.0	1/50	6.75	3.47
$5.65 \cdot 10^{-3}$	65.0	1/100	19.5	3.45
$7.40 \cdot 10^{-3}$	42.5	1/200	25.5	3.45
$1.65 \cdot 10^{-2}$	63.3	1/300	57.0	3.46
$3.49 \cdot 10^{-2}$	53.4	1/750	120.0	3.44

Eine solche Welle muss als Folge der Tartratkomplexoxydation in Antimoniat, der folgenden Reaktion entsprechend, aufgefasst werden:

$$(1) \quad (C_4H_2O_6Sb.H_2O)^- + 4\ OH^- \rightleftarrows SbO_3^- + 2H_2O + C_4H_4O_6^{-2} + 2e$$

Das Halbwellenpotential verschiebt sich gegen negativere Werte, wenn der Alkaligehalt wächst und gegen weniger negative Werte, wenn die Seignettesalzkonzentrationen wachsen.

Die Gegenwart von Tartraten ist nicht unerlässlich. Auch wenn sie abwesend sind, erhält man aus den Antimonitlösungen eine Oxydationswelle die der Reaktion entspricht:

$$(2) \quad SbO_2^- + 2\ OH^- \rightleftarrows SbO_3^- + H_2O + 2e$$

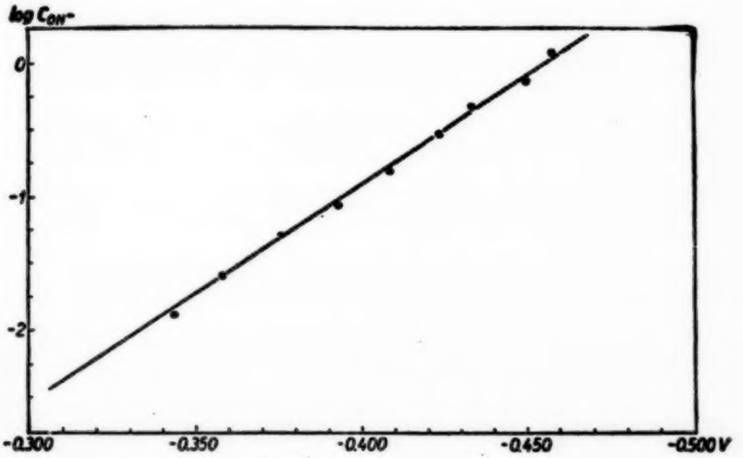


Fig. 1. Werte des Halbwellenpotentials in Funktion des Logarithmus der Konzentration in NaOH.

Literatur S. 308.

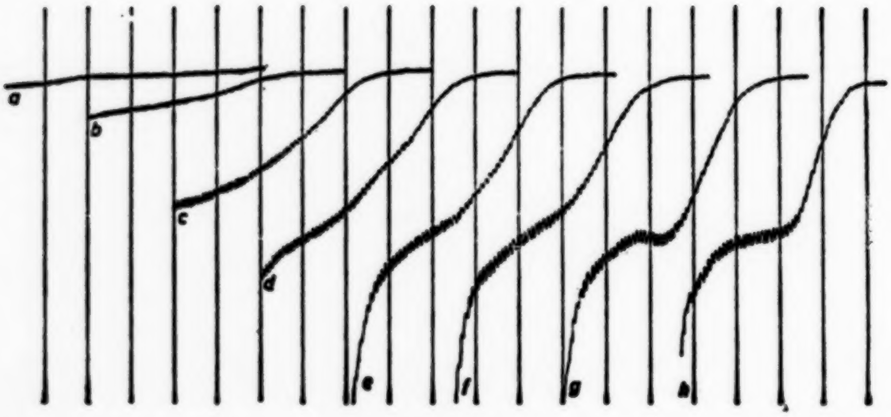
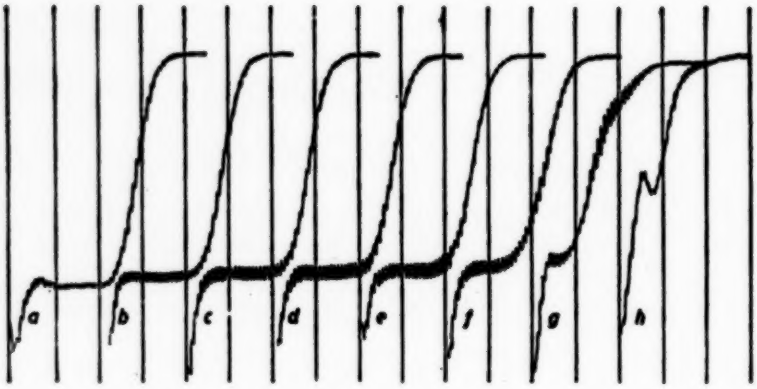


Fig. 2. Kurven einer Lösung der Zusammensetzung: 0.1 Mol Na_2SO_4, $5 \cdot 10^{-4}$ Mol Brechweinstein, $6 \cdot 10^{-3}$ mg/ml Thymolphthalein (a).
b), c), d), e), f), g), h): dieselbe Lösung nach Zusätzen von NaOH bis $5.8 \cdot 10^{-4}$), $9.3 \cdot 10^{-4}$), $1.3 \cdot 10^{-3}$), $2.1 \cdot 10^{-3}$), $3.8 \cdot 10^{-3}$), $1.5 \cdot 10^{-2}$), $2.3 \cdot 10^{-1}$) Mol.

Fig. 3. Kurven einer Lösung der Zusammensetzung: 0.25 Mol Seignettesalz 1.5 Mol NaOH, $4 \cdot 10^{-3}$ Mol Brechweinstein (a).
b), c), d), e), f), g), h): dieselbe Lösung nach Zusätzen von Fuchsinbase bis
0.0003%),
0.0006%),
0.0013%),
0.0025%),
0.005%),
0.0095%),
0.017%).



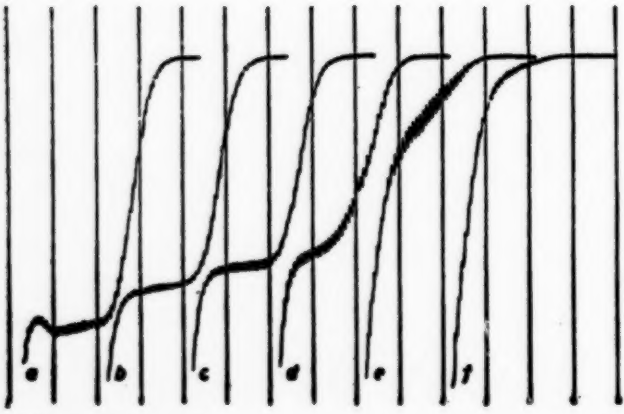


Fig. 4. Kurven einer Lösung der Zusammensetzung: 0.25 Mol Seignettesalz, 1.5 Mol NaOH, $2 \cdot 10^{-3}$ Mol Brechweinstein (a).
b), c), d), e), f): dieselbe Lösung nach Zusätzen von Gelatine bis
0.002%),
0.005%),
0.01%),
0.02%),
0.04%).

Literatur S. 308.

Fig. 1 bringt die Werte des Halbwellenpotentials bei 25° C in Funktion des Logarithmus der NaOH Konzentration, bezogen auf die gesättigte Kalomel-Elektrode. Der geradlinige Verlauf und das Verhältnis dV/dpOH zeigen, dass der Prozess vollkommen von

$$(3) \qquad E = \frac{RT}{nF} \ln K + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{SbO_3^-}}{C_{SbO_2^-} . C^2_{OH^-}}$$

beherrscht wird.

Die Welle zeigt sich schon wenn wir $3 \cdot 10^{-3}$ Mol in NaOH Lösungen untersuchen, aber die Kurven erscheinen ganz regelmässig und einem reversiblen Prozess entsprechend nur bei höherer Basizität. (Fig. 2)

Bei stärkeren Konzentrationen von Sb als $5 \cdot 10^{-4}$ zeigt die Welle ein Strommaximum: darum erweist sich die Anwendung von oberflächlich-aktiven Substanzen als notwendig. Ausgezeichnete Resultate wurden mit Thymolphthalein in 0.1 %iger Alkohollösung erzielt, auch bei Anwendung in niedrigen Konzentrationen (einige Tropfen in 10 ml Lösung). Die Fuchsinbase kann in beschränkter Menge ebenfalls angewendet werden, und zwar bei niedrigeren Konzentrationen (bis 0.5 ml einer wässrigen 0.1 %iger Lösung in 100 ml Flüssigkeit). Tatsächlich verbindet sie sich mit dem Antimon zu ziemlich stabilen Komplexverbindungen, welche bei merklich weniger negativen Halbwellenpotentialen als die entsprechenden Tartratkomplexe oxydierbar sind. Wenn die Fuchsinkonzentration niedrig ist, finden keine sekundären Störungsphenomene statt, wenn sie hoch ist (über 3 ml 0·1 %iger Lösung in 100 ml Flüssigkeit) wird, zufolge des vorzeitigen Erscheinens der Wellen, die Bestimmung unmöglich (Fig. 3).

Die Anwendung von Gelatine und Tylose ist nicht ratsam, auch nicht bei geringen Konzentrationen (0.002 %), weil sie die Antimonwelle bedeutend verflacht, besonders wenn die Konzentration derselben niedriger ist als 10^{-4} Mol.

Höhere Konzentrationen als 0,01 % verhindern die Aufnahme der Wellen, die mit dem anfänglichen Abstieg des Stromes zusammenfällt (Fig. 4).

Unsere Untersuchungen sind mit Natriumantimonit oder mit Brechweinstein ausgeführt worden. Immerhin kann in Gegenwart von Tartraten jedes andere lösliche Antimonsalz ebenso gut angewendet werden.

Das Natriumantimonit wurde gemäss den Angaben von M. H. CORMINBEUF[5] hergestellt und zwar giesst man in kochendes Wasser eine ebenfalls kochende Lösung von Sb_2O_3 in NaOH (2 : 1). Dann wird die Lösung verdünnt bis die molare NaOH Konzentration gleich 1 ist. Man lässt einige Tage stehen, filtriert die Lösung und titriert in Salzsäurelösung mit $KMnO_4$ *N*/10, in Anwesenheit von Methylorange. Brechweinstein kann man an Stelle des Antimonits verwenden; wenn die Alkalinität in beiden Fällen gleich bleibt, sind keine bemerkbaren Veränderungen des Halbwellenpotentials festzustellen.

Dies bestätigt, die schon früher bekannte Tatsache, dass bei 10^{-3} Mol entspre-

Literatur S. 308.

chenden Alkalikonzentrationen das Ion $(C_4H_2O_6Sb.H_2O)^-$ vollständig zersetzt und durch das Ion SbO_2^- ersetzt wird.

Immerhin bewirkt die Anwesenheit von weinsauren Ionen im Überschuss, auch bei höherem pH, die Einstellung eines Gleichwichtes zwischen zwei Arten von Ionen.

Dieses Gleichgewicht kann man polarographisch vollkommen kontrollieren indem man die Variationen des Halbwellenpotentials verfolgt.

Das Gleichgewicht wird im folgenden Schema dargestellt:

$$(4)\quad SbO_2^- + C_4H_4O_6^{-2} + H_2O \rightleftarrows (C_4H_2O_6Sb.H_2O)^- + 2\,OH^-$$

Es ist um so mehr nach rechts verschoben als die Konzentration der Weinsäureionen bei gleichbleibender Alkalikonzentration erhöht wird und zeigt, dass das mit dem Verhältnis $C_{SbO_3^-}/C_{SbO_2^-}$ verbundene Oxydoreduktions-Potential eine um so empfindlichere Verschiebung erfährt als $C_{C_4H_4O_6^{-2}}$ höher ist. Tatsächlich fällt, in Abwesenheit von Tartraten, wenn das Verhältnis zwischen den Konzentrationen der oxydierten und reduzierten Form auf der Oberfläche der Elektrode der Einheit gleich ist, das Polarisationspotential des Tropfens mit dem Halbwellenpotential zusammen.

In Gegenwart von Tartraten kann, infolge der Verminderung von $C_{SbO_2^-}$, das Polarisationspotential, welches der Bedingung $C_{SbO_3^-}/C_{SbO_2^-} = 1$ entspricht, mit dem Halbwellenpotential nicht übereinstimmen, weil der Tartratkomplex ebenso oxydierbar ist wie das Ion SbO_2^-.

Wenn wir voraussetzen, dass $C_{SbO_2^-}$ auf 1/10 vermindert wird, müsste das Halbwellenpotential des vorhergehenden Falles, in diesem Fall, mit dem Potential von 1/20 der abgemessenen Welle übereinstimmen (offensichtlich muss die Messung von Null ausgeführt sein). Experimentell trifft dies aber nicht zu. Die Übereinstimmung des Potentials findet sich nicht bei 1/20 Wellenhöhe sondern bei ca 1/6. Der Grund muss in der Tatsache gesucht werden, dass die Welle ein viel weiteres Potentialfeld umfasst als normalerweise in einem Oxydations- oder Reduktionsprozess eines einfachen Ions stattfindet.

Der Prozess bezieht sich tatsächlich nicht ausschliesslich auf die SbO_2^- und $(C_4H_2O_6SbO.H_2O)^-$ Ionen, sondern auch auf die OH^- Ionen, welche unmittelbar an der Wellenbildung teilnehmen.

Da die Oxydation des Antimons, wie sich aus Gleichung (2) ergibt, eine Verminderung der OH^--Konzentration mit sich bringt und da sich das Gleichgewichtspotential gegen desto weniger negative Werte verschiebt, als die Alkalikonzentration geringer ist (Fig. 1), so wird das Potential in derselben Richtung und desto mehr verschoben, je grösser die Menge des oxydierten Antimons oder je bemerkbarer die OH^- Verminderung auf der Oberfläche der Elektrode ist.

Die Welle umfasst im Fall von hohen Alkalinitäten ein sehr ausgedehntes

Literatur S. 308.

Potentialfeld; dieses Feld wird mit $1\cdot10^{-2}$ Mol, in NaOH Lösungen viel breiter und mit $1\cdot10^{-3}$ Mol in NaOH Lösungen sogar übermässig.

Abgesehen davon dass die Welle ein bedeutendes Potentialfeld umfasst, welches Phänomen vielen anderen komplexen Ionen gemeinsam ist, zeigt die Welle eine unstreitige vollkommene Symmetrie bezüglich der Biegungsstelle. Darum zeigt das Halbwellenpotential genau die Bedingungen, in welchen der Prozess sich auswirkt und kann deshalb in dem Studium der Gleichgewichte zwischen den verschiedenen Arten von Ionen, die gleichzeitig anwesend sind, angewendet werden.

In der Tabelle II sind die Werte des Halbwellenpotentials bei 25° C in Bezug auf die gesättigte Kalomel-Elektrode gezeigt.

TABELLE II

C_{OH^-}	$C_{C_4H_4O_6^{--}}$	$C_{SO_4^{--}}$	V	μA	$\mu A/C.m^{2/3}.t^{1/6}$
$1\cdot10^{0}$	$5.0\cdot10^{-4}$	$1.0\cdot10^{0}$	−0.455	2.43	2.73
,,	$1.6\cdot10^{-3}$	,,	−0.446	2.40	2.70
,,	$1.25\cdot10^{-2}$	,,	−0.416	2.33	2.62
,,	$5.0\cdot10^{-2}$	$9.5\cdot10^{-1}$	−0,401	2.32	2.60
,,	$1,6\cdot10^{-1}$	$8.4\cdot10^{-1}$	−0.383	2.30	2.58
,,	$5.0\cdot10^{-1}$	$5.0\cdot10^{-1}$	−0.369	2.27	2.55
,,	$1.0\cdot10^{0}$	—	−0.360	2.26	2.54
$1\cdot10^{-1}$	$5.0\cdot10^{-4}$	$1.0\cdot10^{0}$	−0.400	2.53	2.84
,,	$1.6\cdot10^{-3}$	,,	−0.385	2.49	2.80
,,	$1.25\cdot10^{-2}$	,,	−0.356	2.45	2.75
,,	$5.0\cdot10^{-2}$	$9.5\cdot10^{-1}$	−0.340	2.41	2.71
,,	$5.0\cdot10^{-1}$	$5.0\cdot10^{-1}$	−0.311	2.35	2.64
,,	$1.0\cdot10^{0}$	—	−0.298	2.31	2.60
$1\cdot10^{-2}$	$1.0\cdot10^{-3}$	$1.0\cdot10^{0}$	−0.332	2.61	2.93
,,	$1.0\cdot10^{-2}$	,,	−0.303	2.54	2.86
,,	$1.0\cdot10^{-1}$	$9.0\cdot10^{-1}$	−0.251	2.18	2.45
,,	$1.0\cdot10^{0}$	—	−0.225	2.13	2.39

In derselben Tabelle sind auch die Werte des Stromes in μA und des Verhältnisses $\frac{\mu A}{C\cdot m^{2/3}.t^{1/6}}$ in Antimonlösungen $5\cdot10^{-4}$ Mol, bei verschiedenen Molaritäten in NaOH und verschiedenen Konzentrationen des Seignettesalzes und Natriumsulfates dargestellt.

Die Ionenkonzentration der Lösung wird beinahe für jede Molarität konstant gehalten damit die Summe $C_{C_4H_4O_6^{--}} + C_{SO_4^{--}}$ in jedem Fall der Einheit gleich sei.

Die Werte des Halbwellenpotentials in Funktion des Logarithmus der Tartrationenkonzentration sind in Fig. 5 gezeigt.

Es ist evident, dass bei einer Alkalinität von *N*/10 und *N* NaOH das Halbwellen

Literatur S. 308.

potential sich regelmässig gemäss dem $p(C_4H_4O_6^{-2})$ und dem pOH^- ändert; es kann auf folgende Art errechnet werden:

$$(5)\quad V = \frac{RT}{2F} \ln K + \frac{RT}{2F} \ln C_{C_4H_4O_6^{-2}} = \frac{RT}{2F} \ln C^2_{OH^-}$$

Bei der Molarität in Tartrat und NaOH vereinfacht sich Gleichung (5) in:

$$(6)\quad V_0 = \frac{RT}{2F} \ln K.$$

Bei diesen Bedingungen hat V_0 den Wert von -0,360 in Bezug auf die gesättigte Kalomel-Elektrode, deshalb verändert sich (5) in:

$$V = -0{,}360 + \frac{RT}{2F} (\ln C_{C_4H_4O_6^{-2}} - \ln C^2_{OH^-})$$

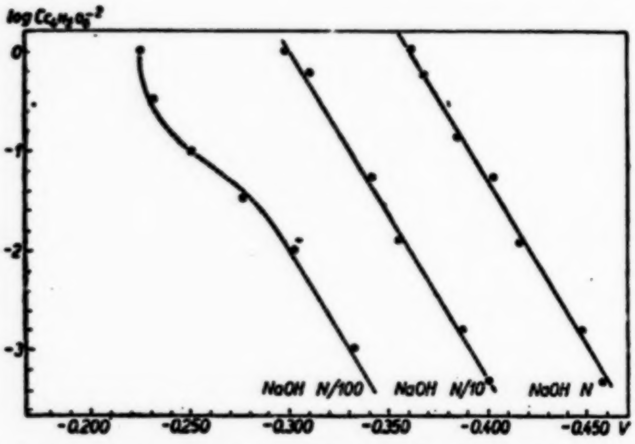


Fig. 5. Die Werte des Halbwellenpotentials in Funktion der Tartratkonzentration

Bei einer Konzentration von *M*/100 NaOH findet ein eigenartiger Kurvenverlauf statt.

Die Halbwellenpotentiale bei niedrigen Tartratkonzentrationen entsprechen ziemlich genau den mit (5) berechneten Daten, obwohl ihre Bestimmung nur annähernd ist, da die Wellen sich nicht regelmässig zeigen.

Die Potentiale verändern sich bemerkenswert in Bezug auf die berechneten Werte für Tartratkonzentrationen über $3 \cdot 10^{-2}$ Mol; bei diesen Bedingungen, hingegen, nehmen die Wellen ihren normalen Gang an.

Auch die Werte $I_{diff.}/C \cdot m^{2/3} t^{1/6}$ in denselben Tartratkonzentrations-Bedingungen ändern sich wesentlich (siehe Tabelle II).

Diese Tatsache kann man verstehen, wenn man annimmt, dass das Gleichgewicht (4) für *N* und *N*/10 Lösungen in Lauge und jeder Tartratkonzentration gänzlich richtig ist, doch in NaOH *N*/100 nur für niedrigere Tartratkonzentrationen als $1 \cdot 10^{-3}$ Mol entspricht.

Bei höheren Konzentrationen als 10^{-1} Mol behalten die Lösungen, infolge der Instabilität der SbO_2^- Ionen in NaOH *N*/100, wahrscheinlich das gesamte Antimon als Tartratkomplex. Der Übergang von SbO_2^- zum Brechweinstein ist

Literatur S. 308.

von einer hohen Halbwellenpotentialsveränderung und von einer wesentlichen Verminderung des $I_{diff.}/C \cdot m^{2/3} t^{1/6}$ Verhältnisses begleitet. Tatsächlich hat sich die Mobilität des Komplexions in allen Fällen niedriger als die der SbO_2^- Ionen gezeigt.

Die Oxydationswelle des Antimons in stark alkalischen Tartratlösungen interferiert nicht bei den Metallen, die gewöhnlich die polarographische Bestimmung begrenzen. Fig. 6 zeigt in a) das Polarogramm einer $3 \cdot 10^{-4}$ Mol Sb, 0.25 Mol Tartrat, und 1.5 Mol NaOH enthaltenden Lösung in Gegenwart von 0.001 % Fuchsinbase; in b) dieselbe Lösung nach Zusatz von Fe^{+2}, Cu^{+2}, Bi^{+3}, um die Konzentrationen von jeweils $1.2 \cdot 10^{-3}$, $1.0 \cdot 10^{-3}$, $5 \cdot 10^{-3}$ Mol zu erhalten. Die Verkleinerung der Wellenhöhe des Antimons ist durch die Verdünnung der Lösung gegeben. Nur die kathodische Kupferwelle ist in der Nähe derjenigen des Antimons sichtbar, aber der Halbwellenpotentialunterschied ist genügend, um die Trennung der beiden Wellen zu erzielen.

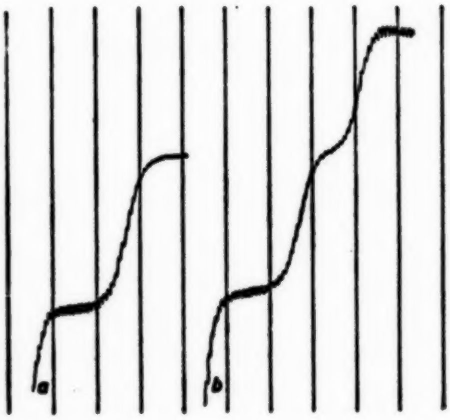


Fig. 6.
a) Polarogramm einer Lösung der Zusammensetzung: $3 \cdot 10^{-4}$ Mol Sb, 0.25 Mol Tartrat, 1.5 Mol NaOH in Gegenwart von 0.001% Fuchsinbase.
b) dieselbe Lösung nach Zusatz von Fe^{+3}, Cu^{+2} und Bi^{+3} bis zu einer Konzentration von jeweils $1.2 \cdot 10^{-3}$, $1.0 \cdot 10^{-3}$, $5 \cdot 10^{-3}$ Mol.

In Gegenwart von Arseniten erhält man eine anodische Welle deren Potential sich sehr der des Antimons nähert. Auch in diesem Falle kann die Trennung leicht in stark alkalischen Lösungen erhalten werden.

Über die charakteristischen Merkmale des Oxydationsganges von Arsen, welches für analytische Zwecke sehr geeignet ist, werden wir in einer späteren Mitteilung ausführlich berichten.

ZUSAMMENFASSUNG

Der Oxydationsprozess des dreiwertigen zum fünfwertigen Antimon in alkalischer Lösung in An- oder Abwesenheit von Tartraten wurde polarographisch untersucht. Die Oxydation tritt in Form einer anodischen Welle in Erscheinung, die ausgezeichnet reproduzierbar und der Antimonkonzentration proportional ist.

Da die Oxydationswelle des Antimons nicht von gewöhnlichen Metallen gestört wird, ist sie für analytische Zwecke besonders vorteilhaft.

SUMMARY

The oxidation of Sb^{+3} to Sb^{+5} in alkaline solution in the presence or absence of tartrates has been studied polarographically. The oxydation manifests itself by

Literatur S. 308

an "anodic wave" which is very well reproducible and proportional to the Sb concentration.

As this oxidation of antimony is not hampered by the usual metals, the procedure described can very well be used in analytical chemistry.

RÉSUMÉ

Les auteurs ont étudié par polarographie, le processus d'oxydation de l'antimoine (III) en antimoine (V), en solution alcaline, avec et sans tartrates.

L'oxydation se manifeste par une „vague anodique" très reproductible et proportionnelle à la concentration d'antimoine.

Cette oxydation de l'antimoine n'étant pas gênée par les métaux courants, ce procédé peut être utilisé avantageusement en chimie analytique.

LITERATUR

[1] D. Cozzi, *Anal. Chim. Acta*, 4 (1950) 204.
[2] V. Bayerle, *Rec. trav. chim.*, 44 (1925) 520.
[3] J. E. Page und Robinson, *J. Soc. Chem. Ind.*, 61 (1942) 93.
[4] J. J. Lingane, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 15 (1943) 583.
[5] M. H. Corminbeuf, *Compt. rend.*, 115 (1892) 1305.

Eingegangen den 26. Dezember 1949

ÉTUDE POLAROGRAPHIQUE DE L'HEXACHLOROCYCLOHEXANE

par

D. MONNIER, L. ROESGEN ET R. MONNIER

Laboratoire de Chimie analytique et de Microchimie, Université, Genève (Suisse)

L'hexachlorocyclohexane, en abrégé 666, de formule $C_6H_6Cl_6$, se prépare par chloruration du benzène dans certaines conditions. Cette chloruration donne naissance à plusieurs isomères dont 5, en tout cas, ont été isolés (α, β, γ, δ, ε). Seule la structure de l'isomère β est connue avec certitude: c'est le plus symétrique de tous. Les autres structures ne sont pas encore complètement élucidées.

Un des isomères, l'isomère γ, présente deux particularités:

1. C'est un insecticide très fort, beaucoup plus puissant que le D.D.T. (les autres isomères n'ont qu'un pouvoir insecticide très faible ou même nul).

2. Il est réduit électrolytiquement, au polarographe par exemple; alors que les autres isomères ne le sont pas. L'analyse polarographique permet de déceler et même de doser l'isomère γ. Il a du reste déjà fait l'objet d'études polarographiques, d'abord par KELLER *et col.*[7] puis à peu près simultanément par DRAGT[1] et par INGRAM ET SOUTHERN[2] et, plus récemment, par SCHWABE[8].

KELLER *et col.* ont trouvé que l'hexachlorocyclohexane était réduit au polarographe, mais ils ignoraient probablement que cette réduction ne touchait que le seul isomère γ, en tout cas, ils n'en font pas mention. DRAGT a étudié l'isomère γ dans une solution de base contenant du chlorure de potassium avec un tampon à l'acétate de sodium, le solvant étant un mélange d'eau, d'acétone et d'alcool. Il a également étudié la réaction de l'heptachlorocyclohexane brut au polarographe et montre comment il faut mesurer la hauteur d'un saut provoqué par l'isomère γ en présence d'heptachlorocyclohexane, afin d'éliminer l'influence de ce dernier.

INGRAM ET SOUTHERN étudient l'isomère γ dans une solution de base un peu différente, contenant de l'iodure de potassium.

Ces auteurs n'ont pas recherché l'influence du pH sur la valeur du potentiel demi-onde ($E_{1/2}$).

Nous avons fait nos essais avec un polarographe Sargent Modèle XXI. Le dispositif d'électrolyse a les caractéristiques suivantes:

Bibliographie p. 315.

Hauteur de chute du mercure: 68 cm
Masse de mercure par minute: 0.188 g
Temps de goutte dans la solution: 2.6 sec
Tension appliquée: -0,5 à -2 V
Damping: 2
Sensibilité: suivant les concentrations, de 0.08 à 0.3 μA/mm
Température: 16° C

Voici par exemple plusieurs polarogrammes de l'isomère γ, à des concentrations différentes:

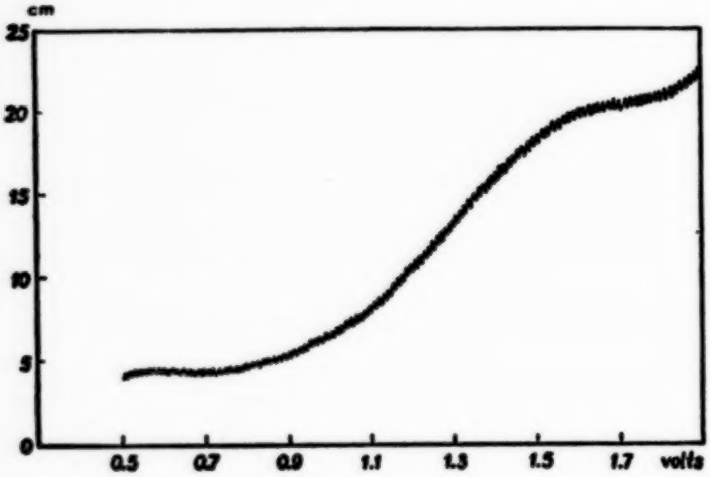


Fig. 1
Conc. de l'isomère γ:
0.02 g/100 ml
sensib. 0.08 μA/mm
damping: 2
E½: -1.27 V

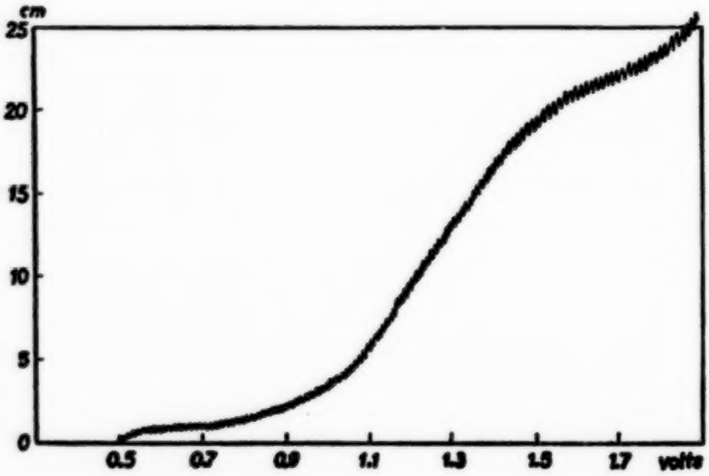
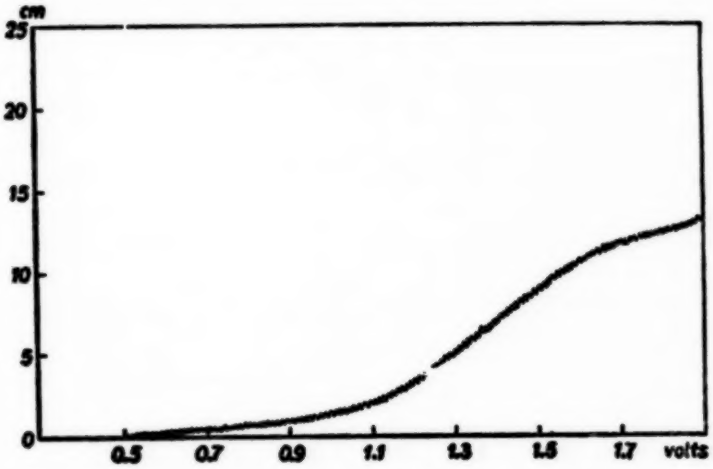


Fig. 2
Conc. de l'isomère γ:
0.05 g/100 ml
sensib. 0.1 μA/mm
damping: 2
E½: -1.27

Bibliographie p. 315.

Fig. 3
Conc. de l'isomère γ:
0.1 g/100 ml
sensib. 0.3 μA/mm
damping: 2
$E_{1/2}$: -1.40



Le courant résiduel est un peu plus élevé que s'il s'agissait de molécules inorganiques; le saut et la courbe sont un peu moins nets.

Des essais de réduction des différents isomères aux pH 2, 5, 6, 7, 8, 9, 11.5, 13, 14, nous ont montré que:

1. seul l'isomère γ réagit au polarographe en donnant le saut caractéristique.
2. le pH n'a pas d'influence sur la valeur du potentiel demi-onde, ce que ni Dragt, ni Ingram n'avaient encore montré.

Cette dernière constatation permet de conclure que les ions $H^{\cdot}$ n'interviennent pas dans la réaction de réduction. Un phénomène identique sur d'autres substances organiques a été constaté par Pasternak et Von Halban[3].

Le potentiel de demi-onde varie cependant un peu avec la concentration; il augmente de 0.2 volt lorsque la concentration de l'isomère γ passe de 5 mg à 100 mg dans 100 ml de solution. D'autres auteurs ont déjà observé cette variation, sans toutefois pouvoir l'expliquer.

Il n'est pas possible d'obtenir une courbe utilisable aux pH 13 et plus élevés car l'isomère γ est détruit dans ces conditions. Il est facile si l'on procède de la façon suivante, de montrer que cette destruction s'opère assez vite.

On prépare la solution de base au pH 13 ou 14 (obtenu par l'hydroxyde de potassium), on y fait barboter l'hydrogène pendant 10 minutes. Après addition de l'isomère γ, on fait encore passer quelques bulles d'hydrogène pour rendre le liquide homogène et on polarographie immédiatement. Il faut 2½ minutes pour atteindre le potentiel -1 volt, début du saut. A ce moment, la destruction de l'isomère est déjà importante ce qui est immédiatement visible à la forte diminution de la hauteur du saut. Si l'on répète tout de suite l'opération, il se sera écoulé 8 minutes depuis l'addition de l'isomère γ à la solution, au pH 13. La disparition totale du saut caractéristique indique que la solution ne renferme plus d'isomère γ.

Comme nous travaillons sur des quantités très faibles d'isomère, (de l'ordre de 1 mg), il ne nous a pas été possible d'isoler les produits de dégradation alcaline. Nous avons tout lieu de croire, cependant, qu'il se forme du trichlorobenzène et plus particulièrement du 1,2,4-trichlorobenzène[4, 5]. Cette dégradation alcaline sert du reste de base à une méthode de dosage de l'isomère (loc. cit.).

Nous avons aussi étudié l'heptachlorocyclohexane brut, qui prend naissance à côté des hexachlorocyclohexanes lors de la chloruration du benzène. Il est donc intéressant de savoir s'il est réductible et si par là, il risque de provoquer des erreurs lors du dosage de l'isomère γ dans un produit commercial.

Au polarographe, l'heptachlorocyclohexane donne un saut de même hauteur que l'isomère γ à concentrations égales et toutes choses égales d'ailleurs. Cependant, ce composé comprend divers isomères dont deux au moins sont connus (α et β). Mais nous ne rechercherons pas ici si cette réduction engage l'ensemble des isomères ou seulement l'un d'entre eux. Chaque fois que l'on cite dans ce travail l'heptachlorocyclohexane, il est question du produit brut obtenu par chloruration dans certaines conditions du monochlorobenzène.

L'étude du polarogramme de l'heptachlorocyclohexane nous conduit aux considérations suivantes:

1. Le potentiel de demi-onde n'est pas modifié par les variations de pH.
2. L'heptachlorocyclohexane est détruit à des pH moins élevés que ceux nécessaires à la décomposition de l'isomère γ. Alors qu'il faut un pH d'au moins 13 pour avoir une destruction de l'isomère γ, l'heptachlorocyclohexane n'est déjà plus stable au pH 11.5.

Nous n'avons pas déterminé de façon plus précise le temps de destruction de cette substance. Nous pouvons dire cependant, qu'après un barbotage d'hydrogène de 10 minutes dans la solution de base renfermant l'heptachlorocyclohexane, au pH 11.5, le polarogramme ne présente plus que le saut de la solution de base.

De même que pour l'isomère γ, nous avons travaillé avec des quantités trop faibles (5–10 mg) pour isoler les produits de dégradation alcaline. On obtient du reste très probablement les produits de déshydrohalogénation, les tétrachlorobenzènes[8].

Nous avons une nouvelle possibilité d'analyse; travaillant au pH 11.5, l'influence de l'heptachlorocyclohexane est éliminée et le saut est proportionnel à la seule concentration de l'isomère γ.

Pour l'établissement de la courbe d'étalonnage de l'isomère, des solutions à diverses concentrations ont été polarographiées. Pour le choix de la solutio de base, nous nous sommes inspirés du travail de Dragt[1] en y apportant quelq modifications, entre autres, nous avons remplacé l'acétate par un tampon pH 11.5.

Nous avons utilisé les solutions suivantes:

a. Solution étalon: 0.4 g d'isomère dans 80 ml d'acétone, complétée à 100 ml avec de l'eau distillée.

b. Solution chlorure de potassium-alcool-eau: 0.02 g de gélatine dans 20 ml d'eau, le volume est porté à 110 ml avec de l'eau. On y ajoute 2 g de KCl et dilue à 250 ml avec de l'alcool absolu.

c. Solution de gélatine: 0.2 g de gélatine dans 100 ml d'eau. Cette solution se conserve environ une semaine, puis la gélatine se décompose, la solution se trouble et flocule.

d. Solution tampon au pH 11.5 : 50 ml d'une solution 0.15 M de Na_2HPO_4, additionnés de 75 ml de NaOH 0.1N.

e. Mélange acétone-eau: 60 ml d'acétone et 40 ml d'eau.

Pour toutes ces solutions, nous avons employé des produits puriss., eau bidistillée, acétone puriss. UCB ou Merck, alcool absolu UCB, produits Merck.

Lorsque les substances utilisées ne sont pas très pures, elles donnent naissance à des vagues et à des courants résiduels appréciables qui gênent la mesure de la hauteur des sauts.

Dans un ballon jaugé de 10 ml, on introduit 3 ml de la solution chlorure de potassium-alcool-eau, 1 ml de la solution tampon, 0.5 ml de la solution de gélatine et l'isomère γ en quantité nécessaire pour avoir la concentration désirée. On complète au volume avec la solution acétone-eau. Lorsque la solution est homogène, on verse le tout dans la cuve sèche, le fond étant recouvert d'une couche de mercure. On fait barboter un courant d'hydrogène pendant 10 minutes. La hauteur du saut, convertie en micro-ampères, correspond à une concentration déterminée. On peut alors porter sur un graphique les concentrations de l'isomère γ en abscisses, et les courants correspondants en ordonnées. L'ensemble de ces points permet de tracer une ligne qui est à peu près une droite: la courbe d'étalonnage. Lorsque ces points sont quelque peu dispersés, cette droite est déterminée arbitrairement. Afin de remédier à l'incertitude de cette détermination,

POINTS EXPERIMENTAUX POUR L'ETABLISSEMENT DE LA DROITE D'ETALONNAGE

Concentration de l'isomère mg/100 ml	5	5	10	10	15	15	20	20	25
μA	4.56	4.4	6.24	6.32	7.68	8.00	9.6	10.00	12.15

Concentration	25	30	30	35	35	40	40	50	
μA	12.15	13.75	13.68	14.96	14.67	16.5	16.45	19.05	

La droite moyenne passant par ces points est donnée par l'expression:

$y = 0.33x + 3.2$

y = Microampères

x = Concentration mg/ml

Bibliographie p. 315.

nous avons eu recours à une méthode statistique, qui permet de calculer l'équation d'une droite en tenant compte de tous les points. Elle est dite droite de régression. Il faut que la somme des carrés des différences entre les ordonnées des points expérimentaux et celles des points de la droite qui leur correspondent, soit minimum.

Dès que l'on a établi la courbe d'étalonnage, il est possible de doser l'isomère γ dans n'importe quel produit commercial et ceci assez rapidement. On opère de la façon suivante: 1 g de la substance à analyser est dissous dans 80 ml d'acétone, on complète à 100 ml avec de l'eau. La proportion d'acétone peut être augmentée si le produit est peu soluble. Dans un ballon jaugé de 10 ml, on introduit 3 ml de la solution chlorure de potassium-alcool-eau, 1 ml du tampon, 0.5 ml de la solution de gélatine, 1 ml de la solution à analyser et on complète à 10 ml avec le mélange acétone-eau. Cette solution est alors polarographiée après élimination de l'oxygène par un courant d'hydrogène. La hauteur du saut exprimée en μA permet de trouver la concentration de l'isomère γ sur la courbe d'étalonnage.

La précision est de ± 1.5 %.

Nous avons analysé plusieurs produits commerciaux, de provenance et de teneurs en isomères très variées. Les résultats lus sur la courbe concordent à 1.5 % près avec les valeurs données par les fabricants.

Pour un produit renfermant moins de 8 % d'isomère, il faut modifier la technique, la première partie de la courbe, jusqu'à la concentration de 8 mg/100 ml de solution ne présentant pas une précision suffisante. Il est indispensable d'augmenter la concentration de la solution à analyser. Pour cela, on fait une solution du produit à 2 ou 3 % ou plus, on en prend 1, 2, 3 ml suivant la teneur. Les résultats obtenus sont alors divisés par 1, 2, 3, etc., afin de ramener la valeur trouvée à 1 ml de solution à 1 %. On peut ainsi retrouver jusqu'à 1 % d'isomère dans un produit avec une erreur de ± 0.3 %.

L'analyse est assez rapide. On peut faire deux analyses (menées de front) en 3/4 d'heure. Une fois la substance mise en solution, et après avoir fait barboter l'hydrogène, l'analyse polarographique seule prend 5 minutes.

Des travaux sont actuellement en cours pour essayer de mettre en lumière le processus de la réduction polarographique des composés organiques halogénés, principalement de l'isomère γ de l'hexachlorocyclohexane. On veut en particulier, s'efforcer de dénombrer les électrons intéressés à la réaction et déterminer les produits auxquels on arrive. On peut cependant d'ores et déjà supposer que la réduction polarographique de l'isomère γ n'est pas réversible et qu'elle est probablement tout à fait différente de la déshydrohalogénation alcaline avec aboutissement aux trichlorobenzènes.

Les échantillons utilisés dans ce travail nous ont été remis par la "S.A. pour la fabrication du Magnésium" que nous tenons à remercier ici.

Bibliographie p. 315.

RÉSUMÉ

L'étude polarographique des divers isomères de l'hexachlorocyclohexane ainsi que celle de l'heptachlorocyclohexane brut a été entreprise. Parmi ces composés, seuls l'isomère γ et l'heptachlorocyclohexane brut sont réduits. L'examen des polarogrammes de ces deux composés à divers pH nous a montré:

1. Le $E_{1/2}$ est indépendant du pH. L'hydrogène ne participe donc pas à réduction.

2. L'heptachlorocyclohexane est détruit lorsque le pH atteint 11.5 alors que l'isomère γ est stable jusqu'au pH 13, ce qui permet de doser ce dernier en présence d'heptachlorocyclohexane.

SUMMARY

A polarographic investigation of the different isomers of hexachloro-cyclohexane and of crude heptachloro-cyclohexane has been undertaken. Among these compounds only the γ isomer and crude heptachloro-cyclohexane are reduced. A study of the polarograms of these two compounds at various pH-values has shown:

1. $E_{1/2}$ is independent of the pH. Therefore hydrogen does not take part in the reduction.

2. Heptachloro-cyclohexane is destroyed at pH 11.5 while the γ isomer is stable until pH 13, thus permitting its determination in the presence of heptachloro-cyclohexane.

ZUSAMMENFASSUNG

Die verschiedenen Isomeren des Hexachlorocyclohexans und rohes Heptachlorocyclohexan wurden polarographisch untersucht. Von all diesen Verbindungen werden nur das γ-Isomere und das rohe Heptachlorocyclohexan reduziert. Ein Studium der Polarogramme dieser beiden Verbindungen bei verschiedenen pH-Werten hat gezeigt:

1. $E_{1/2}$ ist unabhängig vom pH. Der Wasserstoff nimmt also nicht an der Reduktion Teil.

2. Das Heptachlorocyclohexan wird zerstört wenn das pH 11.5 erreicht, während das γ-Isomere bis pH 13 beständig ist und deshalb in Gegenwart von Heptachlorocyclohexan bestimmt werden kann.

BIBLIOGRAPHIE

[1] Dragt, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 20 (1948) 737.
[2] Ingram et Southern, *Nature*, 161 (1948) 438.
[3] Pasternak et Von Halban, *Helv. Chim. Acta*, 29 (1946) 190.
[4] Cristol, *J. Am. Chem. Soc.*, 69 (1947) 338.
[5] Blinn, *ibid.*, 69 (1947) 1215.
[6] Schwabe, *Z. Naturf.*, 3 (1948) 217.
[7] Keller, Hochweber et von Halban, *Helv. Chim. Acta*, 29 (1946) 761.
[8] Matthews, *J. Chem. Soc.*, 61 (1892) 104.

Reçu le 24 octobre 1949

"Reproduction in whole or in part permitted for any purpose of the United States Government"

SPECTROPHOTOMETRIC ESTIMATION OF GALLIUM IN THE PRESENCE OF ALUMINUM

by

THERALD MOELLER AND ALVIN J. COHEN *

Noyes Chemical Laboratory, University of Illinois, Urbana, Illinois (U.S.A.)

The quantitative estimation of small quantities of gallium in the presence of comparatively large amounts of aluminum is ordinarily exceedingly difficult. A partial solution to this problem was offered by GASTINGER[1], who showed that while gallium is precipitated quantitatively from a boiling 0.06 *N* hydrochloric acid solution containing about 30 % acetone upon addition of an acetone solution of 5.7-dibromo-8-hydroxyquinoline, aluminum is not so precipitated. Based upon this observation, a gravimetric procedure, which gave excellent results with 0.1 to 20 mg of gallium even when the ratio of aluminum was as much as 1000 to 1, was developed. There are, however, many situations where the total quantity of gallium present is below that which may be determined successfully by gravimetric means alone. Previous success[2] in the spectrophotometric estimation of micro quantities of gallium as the 8-hydroxyquinoline derivative suggested that similar results might be obtained with the 5.7-dibromo compound and that the lower limit of GASTINGER's procedure might thus be extended considerably. Accordingly, the absorption spectrum of the gallium derivative in chloroform and the extraction characteristics of the compound have been evaluated. These data, combined with those of GASTINGER, provide bases for a spectrophotometric method for estimating traces of gallium in the presence of sizable quantities of aluminum.

APPARATUS AND MATERIALS

All absorption spectra measurements reported were made with a Beckman Model DU Quartz Spectrophotometer, using 5 cm cells with quartz windows. Measurements of pH were made with a Beckman Model H pH-Meter, the glass electrode of which was calibrated frequently against potassium hydrogen tartrate buffers.

---

* Present address: Gates and Crellin Laboratories, California Institute of Technology, Pasadena, California.

Gallium metal, containing only spectroscopic traces of other elements as impurities, was converted to sulfate by digestion with nitric and sulfuric acids and crystallization. Solutions prepared from the crystalline sulfate and standardized by spectrophotometric[2] or gravimetric[3] estimation of gallium as the 8-hydroxyquinoline derivative were used as sources of gallium (III) ion in the reported experiments. Chloroform used was of analytical reagent quality and contained 1 % ethanol by volume as preservative. The 5.7-dibromo-8-hydroxyquinoline was a Fisher Scientific Company product. All other chemicals were of analytical reagent quality.

PRECIPITATION OF THE 5.7-DIBROMO-8-HYDROXYQUINOLINE DERIVATIVE OF GALLIUM (III)

Samples of the 5.7-dibromo-8-hydroxyquinoline derivative of gallium were prepared by a slight modification of the method of GASTINGER[1] as follows: To 5 ml of a dilute sulfuric acid solution containing 2.322 mg of gallium per ml, 115 ml of conductivity water was added, and the solution was heated to boiling. After being removed from the hot plate, the solution was treated immediately with 60 ml of 0.3 % solution of 5.7-dibromo-8-hydroxyquinoline in acetone. A bright yellow, micro-crystalline precipitate formed immediately. The suspension was cooled to 50° and filtered through a medium porosity sintered glass crucible. To prevent precipitation of the reagent, the acetone-water solution was maintained at 50° or above during the filtration. The precipitate was washed first with a solution 0.04 *N* in hydrochloric acid and containing 20 % acetone by volume and then with boiling water to remove excess reagent. The product was dried at 140° for two hours to constant weight. The yield was quantitative, confirming GASTINGER's evidence that the composition of the compound agrees with the formula $Ga(C_9H_4Br_2ON)_3$.

In order to test the efficiency of GASTINGER's separational procedure[1], 500 ml of a solution containing 3160 mg of aluminum (as chloride) and 2.18 mg of gallium was treated with 15 ml of concentrated hydrochloric acid (sp. gr. 1.2) and 170 ml of acetone, heated to boiling, and precipitated with 15 ml of a 0.3 % solution of 5.7-dibromo-8-hydroxyquinoline in acetone. The resulting suspension was boiled for 30 minutes, after which a small amount of yellow precipitate settled out. This was removed to a weighed sintered glass crucible, washed with 0.04 *N* hydrochloric acid in 20 % acetone, dried for two hours at 140°, and weighed. From the weight of the precipitate, the gallium recovery was calculated to be 2.18 mg, thus illustrating the efficiency of the GASTINGER procedure even at a gallium to aluminum ratio of 1 : 1450.

SPECTROPHOTOMETRIC EXAMINATION OF CHLOROFORM SOLUTIONS OF THE GALLIUM (III) DERIVATIVE OF 5.7-DIBROMO-8-HYDROXYQUINOLINE

The 5.7-dibromo-8-hydroxyquinoline derivative of gallium (III) was found to be much less soluble in chloroform than the simple 8-hydroxyquinoline derivative. Although the product which had been dried at 140° was measurably less soluble than the freshly precipitated one, it was employed in preparing solutions for spectrophotometric study in order that introduction of traces of unremoved reagent be avoided. A stock solution containing 13.96 mg of the compound (equivalent to 1.00 mg of gallium) per litre, and various other solutions prepared by appropriate dilution of this stock solution with chloroform were examined spectrophotometrically over the range 249–800 mμ.

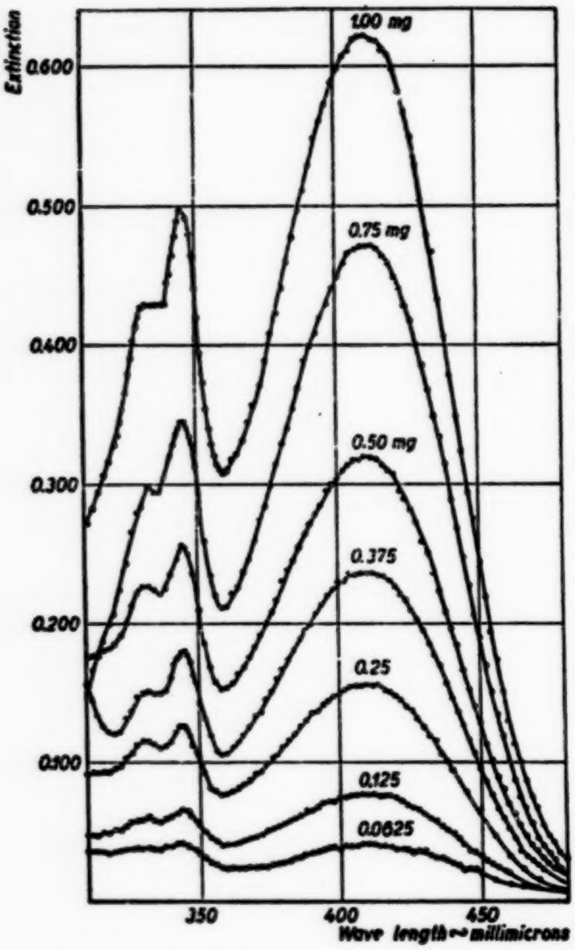


Fig. 1. Absorption spectra of chloroform solutions of 5,7-dibromo-8-hydroxyquinoline derivative of gallium (III)

Characteristic absorption peaks were noted at 268.5 mμ, 331 mμ, 344 mμ, and 410 mμ. Because the absorption at 268.5 mμ was so intense as to be beyond the accurate limits of the spectrophotometer for most of the solutions used, the absorption curves plotted in Fig. 1 do not include the 249–310 mμ region. Inasmuch as no characteristic absorption was noted above 480 mμ, data for the longer wave lengths are also omitted. Displacements in the wave lengths of these bands with concentration changes are negligible. In general appearance, these spectra resemble those of chloroform solutions of the 8-hydroxyquinoline derivative of gallium (III)[2] very closely, corresponding bands appearing in the spectra of the latter at 320 mμ, 335 mμ and 392.5 mμ.

The intense absorption band at 410 mμ appears to be most useful for analytical purposes, since it is the only one which is free from interference by absorption peaks of the reagent. This is apparent from the data given in Fig. 2 where the spectra of chloroform solutions of the gallium derivative (0.5 mg of gallium per litre) and of an equivalent quantity of 5.7-dibromo-8-hydroxyquinoline are compared. That absorption at this wave length is in agreement with Beer's Law at least up to concentrations of 1 mg of gallium per litre is shown in Fig. 3.

References p. 321.

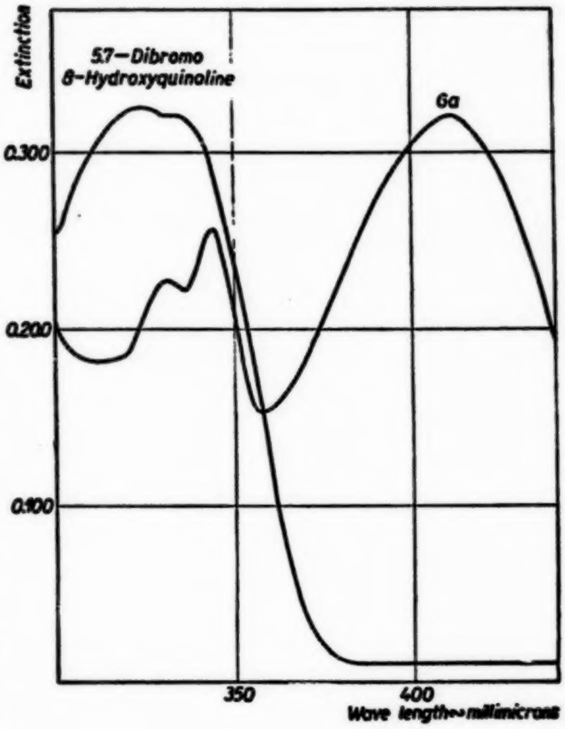


Fig. 2. Comparison of absorption spectra of 5.7-dibromo-8-hydroxyquinoline and its gallium (III) derivative

A spectrophotometric method for the estimation of gallium in micro quantities is thus indicated.

EXTRACTION OF THE GALLIUM COMPOUND FROM AQUEOUS SOLUTIONS

The success achieved in extracting the 8-hydroxyquinoline derivatives of aluminum[4], gallium[2], and indium[5] into chloroform from buffered aqueous solutions as a preliminary to the spectrophotometric estimation of these elements, suggested use of a comparable procedure with the 5.7-dibromo-8-hydroxyquinoline derivative of gallium. An investigation of the extraction characteristics of the compound was therefore carried out along the same general lines as followed previously[2, 4, 5]. The procedure amounted to adjusting the pH of a 25 ml portion of an aqueous gallium (III) sulfate solution (containing the equivalent of 3.0 mg of gallium per litre, pH 1.00) to an appropriate value, shaking with five successive 10 ml portions (ten equivalents) of a solution containing 20 mg of 5.7-dibromo-8-hydroxyquinoline in 100 ml of chloroform, collecting the combined extracts in a dry 50 ml volumetric flask, and determining the gallium content spectro-

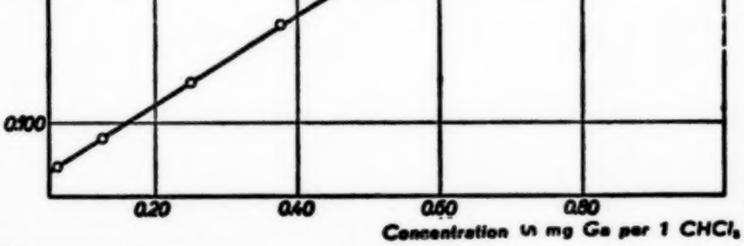


Fig. 3. Adherence of absorption at 410 mμ to BEER's law

photometrically, using the 410 mμ absorption peak and the working curve in Fig. 3. Values of pH up to 4.5 were obtained by adding varying quantities of saturated sodium acetate solution.. For higher pH values, the solutions were buffered the pH 4.5 with sodium acetate and treated with appropriate volumes of 3-4 *N* sodium hydroxide solution. Each determination was corrected by subtracting a blank run in an identical fashion at the same pH. To keep the quantities of interfering cations at a minimum, conductivity water was used in all aqueous solutions.

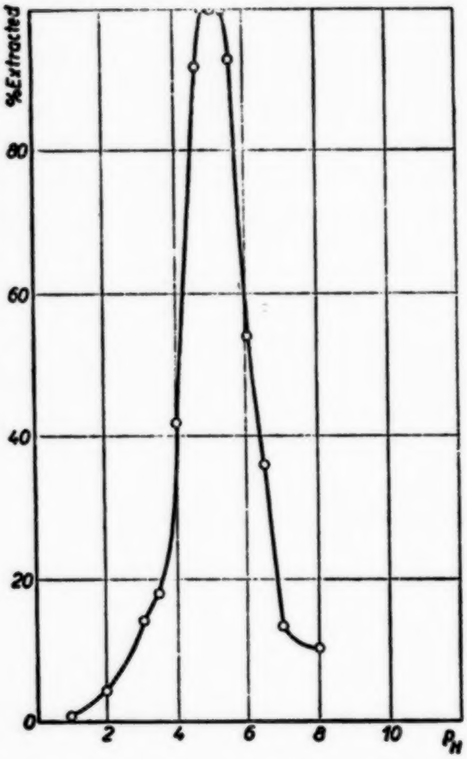


Fig. 4. Effect of pH on extraction into chloroform

Data plotted in Fig. 4 indicate that complete extraction was obtained only in the narrow pH range 4.75–5.25. Comparable studies with aluminum indicated that its 5.7-dibromo-8-hydroxyquinoline derivative was not extracted appreciably in this range, but from gallium-aluminum mixtures adjusted to this pH range gallium recovery was never complete. This fact, combined with the fact that blank corrections are both large and variable, indicate lack of precision in the extraction procedure and suggest that it would be of rather limited use in the spectrophotometric examination of gallium-aluminum mixtures.

SPECTROPHOTOMETRIC ESTIMATION OF GALLIUM IN THE PRESENCE OF ALUMINUM

The feasibility of using the 410 mμ absorption band of the gallium (III) derivative of 5.7-dibromo-8-hydroxyquinoline in chloroform solution for the estimation of the element in micro quantities is apparent. As little as 1×10^{-8} g of gallium can be determined in this fashion. For estimation of the element in the presence of aluminum, extraction is less feasible than direct precipitation of gallium with 5.7-dibromo-8-hydroxyquinoline from dilute hydrochloric acid-acetone solution, followed by dissolution of the dried product in chloroform and spectrophotometric examinations. Iron will interfere with this procedure if present[1] and must be removed by standard procedures. In the absence of iron, the method should be particularly useful in the determination of gallium in clays, bauxites, and other aluminum containing ores where the element is present in only 10^{-2}-10^{-4} % quantities and should give excellent results wherever this determination is necessary.

References p. 321.

Acknowledgment

The authors express appreciation to the *United States Office of Naval Research* for support received during this investigation.

SUMMARY

A procedure for the estimation of small quantities of gallium in the presence of aluminum based upon precipitation of the element from hydrochloric acid-acetone solution with 5.7-dibromo-8-hydroxyquinoline and spectrophotometric examination of chloroform solutions of the product is described. The yellow chloroform solutions of the compound show absorption bands at 268.5, 331, 344 and 410 mμ. Intense absorption at 410 mμ is free from interferences by the reagent and follows BEER's Law. Extraction of the compound into chloroform from buffered aqueous solutions is complete over only a narrow pH range and is not feasible in determining the element.

RÉSUMÉ

Les auteurs proposent une méthode pour doser de petites quantités de gallium, en présence d'aluminium. Pour cela, on précipite le gallium, en solution acide chlorhydrique-acétone, au moyen de 5.7-dibromo-8-hydroxyquinoléine, on extrait le composé obtenu au chloroforme et on dose au spectrophotomètre. La solution obtenue du composé dans le chloroforme présente des bandes d'absorption à 268.5, 331, 344, et 410 mμ. La forte absorption à 410 mμ n'est pas gênée par le réactif et elle suit la loi de BEER. L'extraction du composé dans le chloroforme doit se faire en milieu tampon et à un pH déterminé.

ZUSAMMENFASSUNG

Eine Bestimmungsmethode für kleine Mengen von Gallium in Gegenwart von Aluminium wurde beschrieben, die sich auf Fällung des Elementes aus Salzsäure - Aceton - Lösung mit 5.7-Dibromo-8-hydroxychinolin und darauffolgende spektrophotometrische Untersuchung des Reaktionsproduktes in Chloroformlösung gründet. Die gelben Chloroformlösungen der Verbindung zeigen Absorptionsbanden bei 268.5, 331, 344, und 410 mμ. Die starke Absorption bei 410 mμ wird durch das Reagens nicht gestört und folgt dem BEER'schen Gesetze. Die Extraktion der Verbindung aus gepufferter wässriger Lösung mit Chloroform ist nur in einem engen pH-Bereich vollständig und kann nicht zur Bestimmung des Elementes dienen.

REFERENCES

[1] E. GASTINGER, *Z. anal. Chem.*, 126 (1943) 373.
[2] T. MOELLER AND A. J. COHEN, *Anal. Chem.*, 22 (1950) in press.
[3] W. GEILMANN AND F. W. WRIGGE, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 209 (1932) 129.
[4] T. MOELLER, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 15 (1943) 346.
[5] T. MOELLER, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 15 (1943) 270.

Received November 14th, 1949

BOOK REVIEWS

The Givaudan Index. Specifications of Synthetics and Isolates for Perfumery. First Edition, Givaudan-Delawanna, Inc. New York, 1949.

Anlässlich ihres 50-jährigen Bestehens bringt Givaudan-Delawanna mit diesem gut und geschmackvoll ausgestatteten Werk eine wertvolle Bereicherung der Fachliteratur für den Riechstoff-Chemiker und Parfümeur.

In dem 291 Seiten unfassenden Hauptabschnitt des Buches werden die wichtigsten einheitlichen (künstlichen und isolierten) Riechstoffe in ausführlicher und übersichtlicher Weise behandelt. Sie werden zunächst durch die handelsüblichen Bezeichnungen in englischer, französischer, deutscher und spanischer Sprache sowie durch ihre chemische Nomenklatur, Struktur- und Bruttoformel charakterisiert. Darauf folgt die Besprechung ihres eventl. natürlichen Vorkommens, Beschreibung der Farbe und des Aussehens bzw. der Konsistenz und eine kurze Geruchscharakteristik. Bei den Angaben über den Reinheitsgrad der Handelsqualität sind die entsprechenden analytischen Methoden erwähnt. Anschliessend werden die üblichen chemischen und physikalischen Konstanten angegeben. Hierauf werden Haltbarkeit und evtl. Verfärbung erwähnt, die Löslichkeit charakterisiert und Anweisungen über die Art der Lagerung gegeben. Abschliessend findet man einige Hinweise über die Verwendbarkeit des Riechstoffes in verschiedenen Komplexen.

In der Annahme, dass der Index nicht nur dem Riechstoff-Chemiker, sondern auch dem Parfümeur dienen soll, würden wir für eine folgende Ausgabe — die uns der Herausgeber verspricht — folgende Zusätze bzw. Veränderungen gerne sehen:

Bei der Besprechung der Löslichkeit sollten nicht nur in einzelnen sondern in allen Fällen Angaben über die Löslichkeit in Paraffinöl, in einem vegetabilischen Oel und in Wasser gemacht werden. Diese Daten sind für den Aufbau von Parfumkompositionen für Kosmetika sehr wertvoll.

Für den Parfümeur hat z.B. eine Angabe, dass Cyklamenaldehyd in 1 Vol. 80 % Alkohol löslich ist, wenig praktischen Wert. Es wäre für ihn weit interessanter zu erfahren, welche Alkoholstärke nötig ist, um 1 % bzw. 10 % dieses Riechstoffes klar zu lösen. Solche Daten wären natürlich für alle besprochenen Riechstoffe erwünscht.

Eine weitere Bereicherung könnte der Index erfahren, wenn man in ihm eine Angabe über die Alkali-Stabilität der Riechstoffe finden könnte; diese ist für den Seifenparfümeur von grösster Wichtigkeit.

In der Einleitung des Werkes findet man einen interessanten Rückblick auf die Entstehung und Entwicklung der Firma, in dem sich ein wichtiger Teil der Geschichte der Riechstoffindustrie spiegelt. Im Anhange wird eine kurze Anleitung zur praktischen Analyse der Riechstoffe gegeben, ferner eine ausgezeichnet übersichtliche alkoholometrische Tabelle und schliesslich, nach Anführung der Givaudan'schen Orginalverpackungen, eine Klassifikation der Riechstoffe an Hand der wichtigsten Geruchskomplexe.

Sehr zweckentsprechend und begrüssenswert ist der den Schluss des Werkes bildende Index in französischer, deutscher und spanischer Sprache, der den Inhalt dieses wertvollen Buches dem nicht-angelsächsischen Fachmann leichter zugänglich macht.

P. JELLINEK (Amersfoort)

Einführung in die quantitative chemische Analyse anorganischer Stoffe, Band I. Gewichtsanalyse einschliesslich Elektroanalyse von A. GEHRING UND R. FRESENIUS, F. Vieweg und Sohn, Braunschweig 1949, 220 Seiten.

Die Zeit, die den Studierenden zur Erlernung der Methodik der quantitativen Analyse zur Verfügung steht, ist in den meisten Hochschulinstituten sehr knapp bemessen. Der Praktikant muss anhand von wenigen typischen Beispielen die wichtigsten Verfahren kennen lernen. Darüber hinaus ist es notwendig, dass er seine persönliche Erfahrung durch das Studium weiterer Analysenvorschriften ergänzt, um einen Überblick über das Gesamtgebiet der analytischen Chemie zu gewinnen.

Der vorliegende 1. Band der "Einführung in die quantitative chemische Analyse anorganischer Stoffe" ist hierfür geeignet. Er befasst sich mit den gewichtsanalytischen Bestimmungsmethoden der wichtigsten Kationen und Anionen. In der ersten Hälfte des Buches findet der Leser die Vorschriften zur Bestimmung dieser Ionen in Lösungen, in denen keine Trennungsoperationen vorgängig der quantitativen Fällung notwendig sind. Die theoretischen Grundlagen werden besprochen, dann folgen die erforderlichen Angaben für die praktische Durchführung der Analyse. Ferner finden sich Hinweise auf die massanalytischen Bestimmungsmethoden der betreffenden Ionen.

Der zweite Teil bringt auf ca. 50 Seiten die wichtigsten Trennungsoperationen der Gewichtsanalyse; dann werden die elektroanalytischen Methoden zur Bestimmung der Schwermetalle behandelt. Schliesslich werden als Beispiele der praktischen Anwendung Vorschriften zur Analyse einiger Mineralien und Handelsprodukte mitgeteilt.

In dieser „Einführung" werden vor allem die bewährten Methoden der klassischen Gewichtsanalyse behandelt; daneben sind auch einige neuere Verfahren berücksichtigt, wie z.B. die Fällungen mit Oxychinolin und Salicylaldoxim. Die theoretischen Probleme werden in leicht verständlicher Weise und auf elementarer Basis besprochen; sie sind jedem Praktikanten, der die Grundlagen der anorganischen Chemie und der qualitativen Analyse kennt, ohne weiteres zugänglich.

R. FLATT (Lausanne)

Méthodes modernes d'analyse quantitative minérale par G. CHARLOT ET D. BÉZIER, 2ème édition, Masson et Cie, Paris 1949, 685 pages.

La première partie de l'ouvrage intitulé "Méthodes modernes d'analyse quantitative minérale" est consacré essentiellement à l'analyse volumétrique. Les auteurs étudient en détail les questions théoriques fondamentales qui se rapportent à cette branche importante de l'analyse quantitative et décrivent les divers procédés de titrage. Puis ils donnent un aperçu sur toutes les méthodes dont la chimie analytique moderne dispose pour résoudre les nombreux problèmes qui lui sont posés. On y rencontre, entre autres, des chapitres sur la potentiométrie, la spectrophotométrie, la polarographie, la chromatographie, l'électrolyse et la microanalyse.

Dans la seconde partie, un chapitre spécial est attribué à chaque élément, par ordre alphabétique. On y trouve les diverses méthodes qui entrent en ligne de compte pour le dosage de l'élément en question, soit par volumétrie, soit par gravimétrie ou encore par une méthode physico-chimique particulière.

Le présent traité est rédigé selon une conception très moderne et originale. Il procure au lecteur une vue d'ensemble très concrète sur les méthodes de dosage les plus variées du laboratoire analytique. Le texte est accompagné d'un très grand nombre de notes bibliographiques soigneusement choisies et comprenant les travaux les plus récents de la littérature analytique.

Remarquons que les auteurs ont adopté, pour les réactions entre acides et bases, la conception de BRÖNSTED selon laquelle tout corps neutre ou chargé qui peut fournir des protons doit être considéré comme un acide et tout corps susceptible de se combiner avec des protons comme une base. Le lecteur qui est habitué à la définition classique des acides et des bases aura sans doute quelque peine à se familiariser avec l'idée que l'anion F^- est une base et le cation Fe^{+3}, en milieu aqueux, un acide, de même lorsqu'il doit considérer le cation $Na+$ comme un

acide de force négligeable. Le rapporteur estime qu'il serait préférable, afin d'éviter toute confusion, de choisir pour les corps qui donnent ou qui captent des protons d'autres noms que les mots "acide" et "base" qui, depuis des siècles, ont un sens très différent de celui qui leur est attribué dans la théorie de Brönsted.

R. Flatt (Lausanne)

Chimie générale. Atomistique. Problèmes fondamentaux de structure par Paul Pascal. Masson & Cie, Editeurs Paris, 1949. 1700 francs français.

L'ouvrage qui vient de paraître expose les leçons faites, de 1938 à 1946, à la Sorbonne par le professeur P. Pascal sous la rubrique de chimie générale et s'adresse à des étudiants qui sont déjà familiarisés avec les notions fondamentales de la chimie.

Le présent volume traite des problèmes généraux de structure et des relations entre les structures et la majeure partie des propriétés physiques des molécules. Il forme un tout très homogène et constitue un exposé clair, logique et attrayant des propriétés physico-chimiques de la matière.

Qu'il suffise de noter la succession des chapitres:

I. Structure corpusculaire: atome de matière, d'électricité, d'énergie radiante.
II. Structure de l'atome matériel.
III. Structure du noyau et transmutations.
IV. Liaisons interatomiques et intermoléculaires.
V. Liaisons intermoléculaires et interioniques.
VI. Relations d'additivité.
VII. Dynamique des liaisons.

A ce premier tome fera suite un deuxième consacré à la thermodynamique, à l'étude des équilibres, à la théorie des ions et à la cinétique chimique.

On ne saurait entrer ici dans les détails d'un ouvrage aussi important et fondamental pour l'étude de la chimie. Ce premier tome est d'une fort belle logique, dont la lecture plaira à tout chimiste désireux de saisir le sens intime des choses. Il fait ressortir de plus en plus combien physique et chimie se compénètrent dans l'étude structurale de la matière.

Le beau cours de chimie générale du professeur P. Pascal, peut être vivement conseillé non seulement aux étudiants de licence, mais également à tous ceux qui désirent approfondir les structures corpusculaires et saisir les relations qui existent entre celles-ci et les propriétés physico-chimiques des corps.

J. Gillis (Gand)

Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie.

8. Auflage 1949. Gmelin-Verlag G.m.b.H. Clausthal-Zellerfeld

System-Nummer 18: ANTIMON. Teil B$_3$: Schluss der Verbindungen (68 pages) et

System-Nummer 68: PLATIN. Teil A$_5$: die Legierungen der Platinmetalle: Ruthenium, Rhodium, Palladium (185 pages).

Deux nouvelles publications du *"Gmelin"* viennent de paraître: composés de l'antimoine et quelques éléments de la mine de platine.

L'ouvrage sur l'antimoine traite de ses nombreuses combinaisons avec les éléments suivants: iode, soufre, sélénium, tellure, bore, carbone, silicium, phosphore, antimoine et arsenic, leurs préparations et leurs propriétés. De nombreuses références bibliographiques sont citées, jusqu'au milieu de 1948.

Dans l'autre volume, se rapportant aux métaux de la mine de platine, on énumère d'une façon détaillée les très nombreux alliages des trois éléments suivants: ruthénium, rhodium et palladium, leurs propriétés physiques et chimiques, de même que leurs préparations. Il est donné également de très nombreuses références bibliographiques, jusqu'à fin juin 1948.

Ces deux volumes, dont il n'est plus nécessaire de rappeler l'intérêt, sont indispensables pour une documentation chimique complète.

Y. Rusconi (Genève)

QUAESTIONES IN FORO

Announcement

With the agreement of the Editorial Board we have decided to introduce a new feature, proposed by one of our authors, Dr D. MONNIER of Geneva. The idea is to establish an exchange of point of view between the authors and the readers. From now on, each number of the journal may contain a number of questions concerning analytical, pure or applied chemistry. The questions will be answered either by the Editorial Board or by the readers. However, it is obvious that, on practical grounds, not all the questions can be answered at the same time. We would, therefore, like to offer our apologies in advance for any possible delay in answering questions or for questions which do not receive a reply.

We would also ask that the questions and the answers be as concise as possible.

It should be pointed out that not all questions can be taken into consideration: the questions asked should fulfil the following conditions:-

1. they should be of general interest;
2. they should not be too elementary;
3. they should not be answerable by looking up a literature reference or by a quick laboratory experiment;
4. they should belong to the field of analytical, pure or applied, theoretical or practical chemistry.

The members of the Editorial Board as well as those readers who wish to answer questions are requested to send their answers to the Editor-in-chief in Geneva.

We believe that this new feature will be of use to research and industry and we hope that it will be well received.

Avis aux Lecteurs

Sur la proposition d'un de nos auteurs, M. le Docteur D. MONNIER, de Genève, et avec l'accord des membres du Comité de rédaction, nous avons décidé d'introduire une nouvelle rubrique. Chaque fascicule du périodique pourra enregistrer

un certain nombre de questions relatives à des sujets de chimie analytique pure ou appliquée. Il s'agit en somme d'établir un échange de vues entre les lecteurs et les auteurs. La Rédaction se charge également des réponses aux questions posées; mais, il est bien évident que pour des raisons pratiques et d'impression, il ne pourra pas toujours être répondu immédiatement à toutes les questions. D'avance, nous nous excusons auprès des lecteurs pour un retard éventuel ou pour les questions qui ne recevraient pas de réponse.

Enfin, nous demandons que les questions posées et leurs réponses soient rédigées d'une façon aussi concise que possible.

D'autre part, nous tenons à informer le lecteur que toutes les questions ne pourront pas être prises en considération. En effet, le journal est en droit d'exiger un certain nombre de conditions, c.-à-d. que les questions devront:

1. présenter un intérêt suffisamment général;
2. ne pas être trop élémentaires;
3. ne pas pouvoir être résolues par un simple indice bibliographique ou par un rapide essai de laboratoire;
4. rester dans le domaine de la chimie analytique pure ou appliquée, théorique et pratique.

Les membres du Comité de rédaction, ainsi que tous les lecteurs susceptibles de trouver une explication aux questions posées sont priés de la faire parvenir au Rédacteur en Chef, à Genève.

Nous tentons là une expérience, qui nous semble-t-il peut rendre service tant aux chercheurs des laboratoires universitaires ou de recherches pures qu'aux industriels. Nous espérons que cette nouvelle rubrique sera bien accueillie.

An den Leser

Mit Zustimmung des Redaktions-Komitees haben wir uns entschlossen, den Vorschlag eines unseren Autoren (Dr D. MONNIER, Genf) anzunehmen und eine neue Rubrik in unsere Zeitschrift einzuführen, die einen Gedankenaustausch zwischen Autoren und Lesern ermöglichen soll. Jede Nummer der Zeitschrift wird von nun an eine Anzahl von Fragen auf dem Gebiete der analytischen, reinen oder angewandten, Chemie enthalten können. Diese Fragen werden dann durch die Leser oder durch die Redaktion in derselben Rubrik beantwortet werden. Allerdings müssen wir darauf hinweisen, dass aus praktischen Gründen nicht immer gleich alle Fragen beantwortet werden können. Wir entschuldigen uns im voraus bei unseren Lesern für eine etwaige Verspätung oder ein Ausbleiben von Antworten.

Die Fragen und Antworten sollen so kurz wie möglich gehalten sein.

Schliesslich möchten wir den Leser darauf aufmerksam machen, dass nicht alle Fragen berücksichtigt werden können. Die Zeitschrift kann nämlich ver-

langen, dass die Fragen eine Reihe von Bedingungen erfüllen, nämlich dass sie:

1. von allgemeinem Interesse seien;
2. nicht zu einfach seien;
3. nicht durch einen Verweis nach einer Literaturstelle oder durch einen raschen Laboratoriumsversuch zu beantworten seien;
4. in dem Gebiet der analytischen, reinen oder angewandten, theoretischen oder praktischen Chemie gehören.

Alle Mitglieder des Redaktions-Komitees sowie alle diejenige Leser, welche eine Antwort auf eine der gestellten Fragen geben wollen, werden hiemit ersucht, diese an den Chefredakteur nach Genf zu richten.

Wir glauben, dass der Versuch der hier unternommen wird, sowohl der Forschung wie der Industrie nützlich sein könnte, und hoffen dass die neue Rubrik gut aufgenommen werden wird.

SUR LA STABILITÉ DE QUELQUES COMPLEXES ORGANIQUES DES ÉLÉMENTS DES QUATRIÈME ET CINQUIÈME GROUPES DU SYSTÈME PÉRIODIQUE

II. OXALATES, CITRATES ET TARTRATES DE Nb, Ta et Pa*

par
M. HAÏSSINSKY ET YANG JENG-TSONG
Institut du Radium, Paris (France)

La préparation des hydroxydes et des complexes, la décomposition de ceux-ci par l'addition d'un alcali et la mesure des pH ont été réalisées dans les conditions et d'après la technique décrites dans la première partie de ce travail à propos des complexes de Ti, Zr et Th.*

Complexes du niobium

L'hydroxyde a été préparé par dissolution du niobate pur $6Nb_2O_5.7Na_2O.32\,H_2O$** dans l'eau froide, décomposition par un acide dilué, dissolution dans une solution de HF et reprécipitation par l'ammoniaque. L'hydroxyde de niobium ainsi obtenu, soigneusement lavé, a été immédiatement redissous dans l'acide organique de concentration voulue. Chaque opération a été conduite avec 25 ml contenant 0.652 mg/ml, c'est-à-dire 7.1 milli-mol/l.

Le *tartrate* de niobium ne précipite ni par NH_4OH, ni par NaOH ou KOH, ni à l'ébullition, ni à la température ordinaire. Le citrate ne précipite pas par NH_4OH. Par addition de NaOH, on observe un début de formation d'un précipité cristallin à un pH nettement inférieur au pH de précipitation par KOH. Le précipité formé avec ce dernier réactif est colloïdal. Il est probable qu'avec la soude il se forme un citrate basique (cfr. Zr dans I). Les résultats ci-après se rapportent donc à la précipitation par KOH.

Abstraction faite des faibles concentrations en anions, le début de la précipitation, à l'ébullition, de l'oxalate de niobium par la soude ou par l'ammoniaque, celui du citrate par la potasse se fait à un pH bien déterminé, indépendant de la concentration de l'anion (voir Fig. 1 et Table I).

Les pH de fin de précipitation se rapportent aux solutions oxaliques à 4% et aux solutions citriques à 8 %.

---

* I: M. HAÏSSINSKY ET YANG JENG-TSONG, *Anal. Chim. Acta*, 3 (1949) 422.

** Nous remercions vivement Monsieur PIERRE SÜE de nous avoir fourni ce produit très pur.

Bibliographie p. 332.

TABLE I

pH DU DÉBUT ET DE LA FIN DE PRÉCIPITATIONS DES COMPLEXES DE Nb ET DE Ta

	oxalate par				citrate par KOH	
	NaOH		NH_4OH			
	début	fin	début	fin	début	fin
Nb	4.9	5.2	5.2	8.1	8.2	9.0
Ta	4.0	6.3	4.9	8.2	11.6	12.4

Complexes du tantale

L'hydroxyde a été préparé par fusion de Ta_2O_5 avec un bisulfate alcalin, hydrolyse du produit de la fusion, dissolution dans HF et reprécipitation par NH_4OH. On a utilisé dans chaque essai 25 ml de solution contenant, sauf indication contraire, 7.6 millimol/l de Ta complexé.

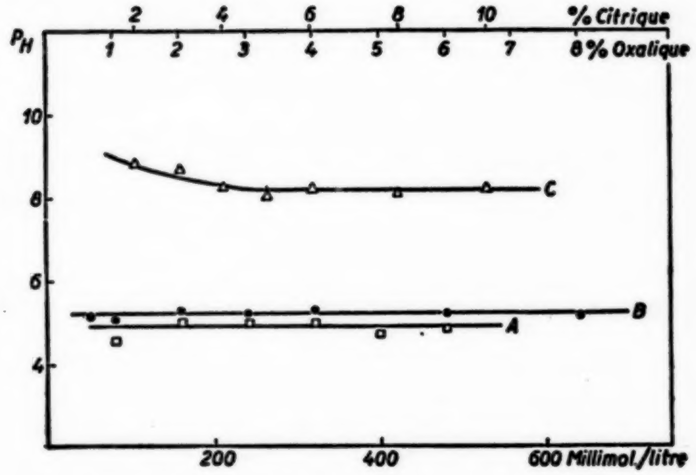


Fig. 1. Complexes de Nb:

A. précipitation de l'oxalate par NaOH;

B. id. par NH_4OH;

C. précipitation du citrate par KOH.

Le comportement du tartrate vis-à-vis des 3 alcalis, celui du citrate vis-à-vis de NaOH et NH_4OH sont identiques au comportement des complexes correspondants de Nb. Les résultats dans les autres cas étudiés sont donnés dans la Table I et représentés par les courbes de la Fig. 2. Avec une concentration de Ta 3 fois plus forte (23 millimol/l), la précipitation de l'oxalate par NH_4OH commence à un pH légèrement plus bas: 4.0 pour une concentration oxalique de 1.9 %, 4.5 pour 3.7 %, 4.6 pour 4.44 %.

Comme nous l'avons déjà indiqué dans la partie I, la reproductibilité est mauvaise pour les faibles concentrations en anions (inférieures à 1 %). On observe dans ces cas un retard à la précipitation, c'est-à-dire que le précipité visible com-

Bibliographie p. 332.

mence à se former à un pH bien plus élevé que ne l'indiquent les courbes. Le phénomène est accentué si la précipitation est faite à froid. L'addition d'un excès d'un électrolyte, tel que NH_4Cl, fait abaisser notablement le pH de précipitation.

Complexes du protactinium

On n'a presqu'aucun renseignement quantitatif sur le comportement de Pa en quantités pondérables dans les acides que nous examinons ici. D'après **Graue et Käding**[1], l'hydroxyde de Pa se dissout dans un excès d'acide oxalique et le complexe formé a des propriétés voisines de celles de l'oxalate de Ta. **Grosse** a constaté[2] que l'oxalate est précipité par l'addition de HCl. Quelques essais électrolytiques que l'un de nous a effectués sur les solutions oxaliques et citriques de Pa contenant cependant des quantités beaucoup plus importantes de Zr montrent un comportement analogue de ces deux éléments. Enfin, d'après un travail de **Maddock et Miles**[3], effectué sur l'isotope artificiel ^{233}Pa, donc à l'échelle des indicateurs radioactifs (quantités inférieures à 10^{-11} ou 10^{-12} g), le protactinium est soluble dans les acides tartrique et citrique entre les pH 1 et 10, dans l'acide oxalique entre 1 et 9.

N'ayant pas encore à notre disposition de quantités pondérables de Pa exempt de ses entraîneurs Zr et Ta, il nous a été impossible d'appliquer aux complexes de cet élément la technique utilisée au cours du présent travail. Celui-ci toutefois permet de prévoir assez bien le domaine de stabilité de ces complexes. En effet, les études chimiques et électrochimiques de Pa ont montré clairement[4] que celui-ci est plus électropositif que son homologue, le tantale, mais moins électropositif que le zirconium. Sa tendance à l'hydrolyse et à la formation de complexes devrait donc se situer entre celles des deux

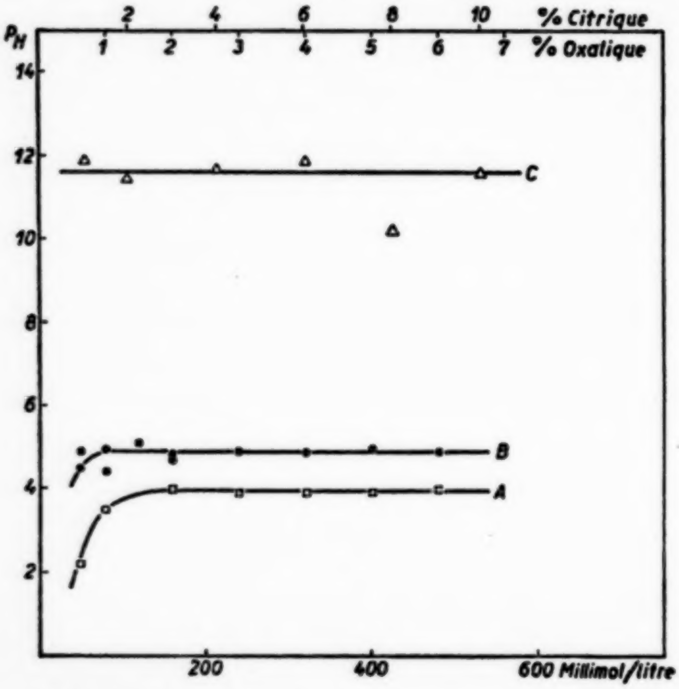


Fig. 2. Complexes de Ta:

A. précipitation de l'oxalate par NaOH;

B. id. par NH_4OH;

C. précipitation du citrate par KOH.

Bibliograpgie p. 332.

éléments indiqués. Nous pensons ne pas commettre une grave erreur en admettant que:

1. le tartrate de Pa sera stable vis-à-vis des alcalis à tout pH (pour les rapports Pa/anion comparables à ceux qui ont été indiqués plus haut).

2. Le citrate sera stable par rapport à NH_4OH et précipitera par KOH à un pH voisin de 12.

3. L'oxalate précipitera par NaOH à un pH compris entre 4 et 7 et par NH_4OH à un pH un peu plus élevé.

CONCLUSIONS

Nos expériences confirment le résultat obtenu avec les complexes du quatrième groupe, à savoir qu'au point de vue de la résistance à l'hydrolyse: tartrate > citrate > oxalate. On peut, peut être, le rapprocher des observations de TOMPKINS ET MAYER[5] sur l'efficacité de séparation des terres rares par adsorption sur une colonne d'une résine synthétique (Dowex 50) et élution avec solutions complexes; ici également: tartrate > citrate > oxalate.

D'autre part, pour les citrates: Ta > Nb; pour les oxalates: Ta < Nb. Cette inversion confirme les réserves que nous avons déjà exprimées au sujet des relations admises entre électroaffinité, formation de complexes et hydrolyse[6]. D'après sa position dans le système périodique, Ta est plus électropositif que Nb; il devrait donc former des complexes moins robustes, moins parfaits. Mais sa tendance à l'hydrolyse est également moindre. Les deux tendances peuvent en effet être considérées comme manifestations de l'électroaffinité. Dans le cas des métaux de forte électroaffinité (métaux nobles) c'est généralement la formation de complexes qui prédomine, dans le cas des électroaffinités moyennes, c'est l'hydrolyse. Mais il est difficile de prévoir toujours, laquelle des deux tendances l'emporte dans cette compétition.

RÉSUMÉ

La résistance à l'hydrolyse des complexes de Nb et de Ta décroît dans l'ordre: oxalate > citrate > tartrate; pour les oxalates, Nb > Ta, tandis que pour les citrates Nb < Ta. D'après le comportement des complexes de Zr et de Ta, on prévoit celui des complexes de Pa.

SUMMARY

The resistance to hydrolysis of the complexes of Nb and Ta decreases in the order: oxalate > citrate > tartrate; for the oxalates it is Nb > Ta, while it is Nb < Ta in the case of the citrates. The behaviour of the complexes of Zr and Ta permits the predication of that of the complexes of Pa.

ZUSAMMENFASSUNG

Der Widerstand, welchen die Komplexe von Nb und Ta der Hydrolyse entgegenbringen, steigt in der Reihenfolge: Oxalat > Citrat > Tartrat; für die Oxalate

Bibliographie p. 332.

gilt Nb > Ta, für die Citrate dagegen Nb < Ta. Aus dem Verhalten der Komplexverbindungen von Zr und Ta kann man auf dasjenige der Pa-Komplexe schliessen.

BIBLIOGRAPHIE

[1] Graue et Käding, *Z. angew. Chem.*, 47 (1934) 652.
[2] Grosse, *Ber.*, 61 (1928) 233.
[3] Maddock et Miles, *J. Chem. Soc.* (1949) 248.
[4] Bouissieres et Haïsssinsky, *XIme Congrès Internat. Chimie, Londres* 1947 (sous presse).
[5] Tompkins et Mayer, *J. Am. Chem. Soc.*, 69 (1947) 2864.
[6] voir par ex. G. Urbain, *Bull. soc. chim. France*, Conférence du 22 mars 1929.

Recu le 12 janvier 1950

Erratum: Dans la partie I de ce mémoire (*Anal. Chim. Acta*, 3 (1949) 427), lignes 7 et 8 lire *électropositivité* au lieu de électroaffinité.

DEMASKING OF CYANIDE COMPLEXES. APPLICATION TO REACTIONS WITH DIMETHYLGLYOXIME

by

F. BURRIEL-MARTI AND F. PINO-PEREZ

Laboratories of Analytical Chemistry of the Faculty of Science and the High Council of Scientific Research, Madrid (Spain)

In analytical chemistry it frequently happens that the properties of a metallic ion are masked by the presence of certain acid radicals that form complexes with the ion.

One such radical, which is able to combine with a great number of metals, is the cyanide radical, a very interesting case on account of the great stability of the resulting complexes.

On the other hand, the CN^- ion can be eliminated by heating the test solution with sulphuric acid until white fumes appear. This is a lengthy procedure, which precipitates the alkaline-earth metals. It is also rather dangerous because of the strongly toxic HCN, and should therefore be carried out in a well ventilated fume cupboard.

All this can be avoided by the use of Hg^{+2}, which, as is known, gives rise to $Hg(CN)_2$, a very slightly dissociated compound that does not interfere with the reaction of other ions present in the solution. The formation of $Hg(CN)_2$ eliminates the disturbing ion from the solution, exchanging it for the anion of the mercury salt used.

The Hg^{+2} ion may be added as HgO, the following reactions with simple and complex cyanides taking place:

$$2KCN + HgO + H_2O \rightleftarrows Hg(CN)_2 + 2\ KOH \qquad (A)$$

$$K_2[(CN)_4Me] + 2HgO + 2H_2O \rightleftarrows 2\ Hg(CN)_2 + Me(OH)_2 + 2\ KOH \qquad (B)$$

The metal of the cyanide becomes a hydroxide in the presence of an excess of alkali; the solution must be neutralized with acetic acid in order to convert the hydroxide into acetate, which can be easily recognized.

If an excess of HgO is added it does not dissolve; however, it imparts practically no alkaline reaction to the solution and interferes only on account of its colour, because if the ion that was present in the form of cyanide is to be recognized by a precipitation reaction, the precipitate will be mixed with the excess of HgO. The excess of oxide can be previously eliminated by filtration in macro-scale work, but if a spot test is used, it is preferable to limit the addition of oxide, using a small spatula and small portions of oxide in just the required quantity. HgO, being very dense, readily settles on neutralizing, and unless very small quantities of an ion have to be detected, a slight excess causes little interference.

If mercury acetate is employed the CN^- anion is replaced by acetate. This mercuric salt is white with a silky gloss, and in excess interferes less than the oxide. In this case, moreover, the reaction takes place more quickly.

EXPERIMENTAL PART

In the following pages we present the experimental results obtained. The difference between the use of HgO and of acetate lies in the fact that with HgO the test solution becomes alkaline (reaction A and B), and when neutralized an acetate that is also alkaline is formed by hydrolysis, under which conditions the precipitate of the Ni-oxime complex is readily formed.

The use of Hg acetate gives rise to an acid solution, as on the one hand the reaction

$$2KCN + Hg(CH_3COO)_2 \rightleftharpoons Hg(CN)_2 + 2\ CH_3COOK$$

takes place, while on the other hand, the reaction between dimethylglyoxime and nickel salt produces the acid corresponding to the nickel salt used. The presence of acetate buffers the solution and the acidity does not interfere with the formation of the nickel complex, and favours the formation of the palladium complex, for which an acid solution is necessary[1]. Furthermore, $Hg(CN)_2$ which is not hydrolysed in solution[2], does not interfere at all with the colour reactions with dimethylglyoxime.

Nickel

We used for our experiments a nickel acetate solution containing 0.01 g of this metal per ml and from it we prepared other solutions with 0.001 g and 0.0001 g Ni per ml.

If we take 1 ml of the first solution and add to it varying volumes of *N*/10 KCN (f = 1.0819) and 1 ml of 1 % dimethylglyoxime solution in each of the test tubes, it is observed that up to 5 ml of the cyanide solution used per 0.01 g of Ni, the reaction is positive and of decreasing intensity. With 6 and 7 ml the reaction is practically negative, although a slight pink tint is observed. With 8 and more ml it is impossible to distinguish the slightest trace of a reaction.

With a ten times diluted Ni solution, quantities of cyanide 10 times smaller are sufficient to cause a negative reaction; while with the most highly diluted solution, two drops of cyanide are sufficient.

Bearing this in mind, three solutions were prepared:-

1) 0.01 g of Ni, 15 ml of KCN and 1 ml of dimethylglyoxime (vol. 17 ml)
2) 0.001 ,, ,, ,, 15 ,, ,, ,, ,, 1 ,, ,, ,, (,, 17 ,,)
3) 0.0001 ,, ,, ,, 15 ,, ,, ,, ,, 1 ,, ,, ,, (,, 17 ,,)

and several tests were carried out with these solutions taking from each 1 ml on a spot test tile, an amount that is equivalent to a quantity of nickel of magnitude 600 γ, 60 γ, and 6 γ respectively. A double quantity of cyanide was then added, 25 and 150 times the quantity necessary to produce the masking of the reaction.

Afterwards small quantities of HgO were added, and with a round pointed rod stirred until it was diluted, a process that is quicker at the beginning. Then the rod was wetted with a little $N/10$ acetic acid, placed in another cavity of the tile, and after stirring the test solution with this rod, tests were carried out several times with blue litmus papers and phenolphthalein, until neutrality was reached.

The speed of formation of the complex with its characteristic colour depends only on the amount of Ni taken and the colour is very distinct in the two first cases and still perceptible in the last one.

The reaction can be carried out with 0.1 ml of these Ni solutions, for which reason, under the most unfavourable circumstances, it is possible to recognize 0.6 γ of Ni, in presence of an amount of KCN 150 times greater than would be necessary to inhibit the reaction.

With mercuric acetate the results are similar. The most important thing in this reaction is to ensure that there is no excess of a demasking reagent. The precipitate obtained was examined under the microscope and had the characteristic needle form of the Ni-dimethylglyoxime complex.

An excess of HgO is harmful because it colours the precipitate orange, but if added in insufficient quantity the reaction will not take place.

Palladium

The Pd solution used contained 0.005 g of the metal per ml, and from it two solutions were prepared which were diluted 10 times and 50 times respectively, and which contained 0.0005 g and 0.0001 g of this metal per ml.

Vols. of 1 ml from the former solutions were taken and mixed with varying vols. of KCN and 1 ml of 1 % dimethylglyoxime solution. 2 ml of the KCN solution are sufficient to prevent the reaction between 0.005 g of Pd and the dimethylglyoxime, and 0.25 ml prevent the same reaction with 0.0005 g of Pd.

As with the Ni solutions, we prepared three others containing:-

1) 0.01 g of Pd, 15 ml of KCN and 1 ml dimethylglyoxime (vol. 18 ml)
2) 0.001 ,, ,, ,, 15 ,, ,, ,, ,, 1 ,, ,, (,, 18 ,,)
3) 0.0001 ,, ,, ,, 15 ,, ,, ,, ,, 1 ,, ,, (,, 18 ,,)

We took 1 ml of these solutions containing 600 γ, 60 γ, and 6 γ of Pd, placed them on the spot test slide, and added HgO or mercuric acetate in small quantities. The reaction is positive for the three solutions, but it is in this case preferable to employ acetate, which produce an acid reaction, as the Pd complex is formed in this medium. Under these conditions Pd is recognized in 0.1 ml, which shows a limit of detection of 0.6 γ of Pd in presence of a quantity of KCN 300 times greater than necessary to hinder the reaction.

Palladium-nickel

A solution with 0.01 g Pd, 0.01 g Ni and 15 ml KCN and 1 ml dimethylglyoxime (final vol. 19 ml) was prepared. If 1 ml of this solution (about 500 γ of each metal) is treated on the slide with a little solid Hg acetate, the formation of the Ni complex only can be observed. If before the addition of the solid acetate some drops of *N*/10 acetic acid are added, a weaker pink colour is obtained, and if 1 ml of the same acetic acid is added, some time elapses before the precipitate shows the yellow colour of the palladium complex with a slight orange tint.

If HgO is used the Ni complex formed will always be of a purer colour than in the case of acetate, and although it is neutralized and acetic acid is added in excess, the Pd complex will not be formed.

A solution with 0.001 g Pd, 0.001 g Ni, 15 ml of KCN and 1 ml dimethylglyoxime (final vol. 19 ml contains some 50 γ of each metal per 1 ml):

With this solution the same thing occurs as in the former experiments, but less copius precipitates are produced. We can obtain the Pd precipitate if we add 1 ml of 1/10 acetic acid to 1 ml of solution, and if the solution with the yellow precipitate is treated with ammonia, a pink Ni precipitate is obtained; thus enabling the successive identification of the two cations.

A solution with 0.01 g of Ni, 0.001 g of Pd, 15 ml of KCN and 1 ml dimethylglyoxime (final vol 19 ml, ratio of Pd/Ni = 1/10, conc. 500 γ of Ni and 50 γ of Pd per ml):

In this solution the precipitate is always pink from the Ni. If between 0.5 and 1 ml of *N*/10 acetic acid are added, the precipitate needs more time for its formation and has a paler pink colour but is not yellow.

Solution with 0.001 g Ni, 0.01 g Pd, 15 ml KCN and 1 ml dimethylglyoxime (final vol. 19 ml, ratio Pd/Ni = 10/1, conc. some 50 γ of Ni, 500 γ of Pd per ml):

If to 1 ml of this solution are added some solid crystals of mercuric acetate, they assume a yellow tint and have around them a reddish aureola, and the two cations can thus be identified simultaneously. When they are shaken, the reddish colour of Ni, somewhat altered, predominates. With acetic acid, as in the former experiments, only the colour from palladium can be seen.

Solution with 0.0001 g of Ni, 0.01 g of Pd, 15 ml KCN and 1 ml dimethylglyoxime (final Vol. 19 ml, ratio Pd/Ni = 100/1, conc. per ml 5 γ of Ni, and some 500 γ of Pd).

References p. 339.

If HgO is used with this solution the Ni complex is formed, and if mercuric acetate is used first the Pd complex is formed, both of rather modified colour, this depending on the pH of the medium at the moment of their formation. The yellow precipitate changes to pink when treated with ammonia, and the pink colour changes again to yellow when acetic acid is added. This latter transformation is more difficult than the former.

Iron(II) and nickel

In the case of an excess of Fe(II) and cyanide, potassium ferrocyanide is formed. The decomposition of potassium ferrocyanide by HgO takes place slowly in the cold whilst that of $K_2[Ni(CN)_4]$ is rapid, which favours the detection of Ni in presence of Fe(II).

For our experiments we used, besides the former solutions of nickel and cyanide, another of potassium ferrocyanide *N*/10 f = 1.168 (0.0065 g of Fe per 1 ml).

Ni precipitates with green colour in a neutral medium with ferrocyanide, but not in the presence of an excess of potassium cyanide.

We prepared the following solutions:-

1) 0.01 g Ni, 0.065 g Fe (II), 15 ml cf KCN and 1 ml dimethylglyoxime, (Fe (II) as ferrocyanide, final vol. = 27 ml).
2) 0.001 g Ni, 0.065 g Fe (II), 15 ml of KCN and 1 ml of dimethylglyoxime.
3) 0.0001 g of Ni, 0.065 g of Fe (II), 15 ml of KCN and 1 ml of dimethylglyoxime.

One ml of each of these solutions contained quantities of 400 γ, 40 γ, and 4 γ and the ratio Fe(II)/Ni is 6.5/1, 65/1 and 650/1.

We took samples of 1 ml of the former solutions which we treated with HgO or mercuric acetate in small portions, according to the technique described, with clearly positive results for Ni in the first two solutions, and negative in the third one. If the test solution on neutralizing is overacidified with acetic acid green colours are produced which slowly change into Prussian blue. With an excess of mercuric acetate an orange-coloured precipitate is produced.

With solutions of concentrations between the second and the third group, we were able to recognize 10 γ of Ni in presence of a quantity of Fe(II) 300 times greater.

Copper

Besides the former solutions we used another of copper sulphate which contained 0.01 g of Cu in 3 ml.

To prevent the reaction between 0.01 g of Cu and 1 ml of dimethylglyoxime, 3.5 ml of KCN solution, used in all previous experiments, were sufficient.

We prepared the following solutions:-

1) 0.01 g of Ni, 0.01 g of Cu, 15 ml of KCN, 1 ml Dy (final vol. 20 ml)
2) 0.001 ,, ,, ,, 0.01 ,, ,, ,, 15 ,, ,, ,, 1 ,, ,, (,, ,, 20 ,,)
3) 0.000.1 ,, ,, ,, 001 ,, ,, ,, 15 ,, ,, ,, 1 ,, ,, (,, ,, 20 ,,)

(Dy = dimethylglyoxime in 1 % solution).

For the tests we took 1 ml of each of the former solutions which contained 500 γ, 50 γ, and 5 γ of Ni, and the ratio of Cu/Ni was 1/1, 10/1 and 100/1 respectively.

In the first solution nickel is clearly seen, in the second not clearly, especially if there is a small excess of mercuric oxide. The precipitate of Ni complex is darker and the liquid assumes the colour of the Cu complex. In the third solution nickel is practically invisible. Sometimes a pink ring is formed on the test slide, in the liquid, or floating on the surface.

Cobalt

The cobalt ion forms a complex with KCN which on oxidation, by means of atmospheric oxygen, passes to cobaltic cyanide — so stable that it cannot be decomposed by HgO — which was applied for a quick volumetric determination of cobalt[3].

The cobalt ion cannot be detected by a dimethylglyoxime reaction in presence of KCN, but this is advantageous for *recognizing small quantities of nickel in presence of much cobalt.*

We prepared the following solutions:-

1) 0.01 g of Ni, 0.01 g of Co, 15 ml of KCN, 1 ml Dy (final vol. 19 ml)
2) 0.0001 ,, ,, ,, 0.01 ,, ,, ,, 15 ,, ,, ,, 1 ,, ,, (,, ,, 19 ,,)
3) 0.0002 ,, ,, ,, 0.10 ,, ,, ,, 50 ,, ,, ,, 1 ,, ,, (diluted to 100 ml)

the ratio Ni/Co for each of these solutions was:

1/1; 1/100 and 1/500

and the Ni content per ml respectively.

500 γ, 5 γ and 2 γ.

The reaction was positive for Ni in all three cases, but in the third it was very weak and, as always when dealing with very small quantities of Ni, it took place very slowly. It is necessary to wait until $[Co(CN)_6]^{-4}$ oxidizes to $[Co(CN)_6]^{-3}$, a process that can be speeded up by heating.

As these reactions can be carried out with 0.1 ml, the reaction allows the recognition of 0.5 γ of Ni in the presence of 100 times as much Co and quantities of KCN much greater than necessary for the masking. It is much more difficult to recognize clearly up to 0.2 γ of Ni in the presence of 500 times as much cobalt.

To recognize small quantities of nickel in the presence of much Co, the technique of adding an excess of KCN, 1 % dimethylglyoxime solution and little HgO or acetate may be followed. This technique is easier and better than oxidation to peroxide and precipitation of Ni and Co with persulphate in an alkaline medium, and extraction with a buffer solution of ammonia and ammonium chloride[4], which only dissolve Ni, which is recognized by dimethylglyoxime. It is also

References p. 339.

better than oxidation of cobalt in ammonia solution with ferricyanide, followed by precipitation with dimethylglyoxime in a buffer solution of acetate[5].

This technique was also partially employed by FEIGL AND KAPULITZ[7] to recognize small quantities of Ni in presence of any quantity of cobalt, adding a small excess of KCN, oxidising with H_2O_2, and destroying the excess of KCN with formaldehyde.

SUMMARY

The reaction between dimethylglyoxime and the five cations: Ni^{+2}, Fe^{+2}, Pd^{+2}, Cu^{+2}, and Co^{+2} was studied and a determination made of the quantity of potassium, cyanide necessary to prevent the reaction, the limits of detection of these metals and of nickel in the presence of each of the other metals, and of a large excess of cyanide, after demasking with HgO or mercuric acetate.

These experiments indicate the value of the reactions in qualitative analysis.

RESUMEN

Se estudia la reacción entra le dimetilglioxina y cinco cationes; Ni^{+2}, Fe^{+2}, Pd^{+2}, Cu^{+2} y Co^{+2}; determinando las cantidades de cianuro potásico que son necesarias para impedir la reacción, y las cantidades de dichos metales que pueden ser reconocidas, asi como las de níquel en presencia de cada uno de los demás metales, cuando se encuentran en presencia de un gran exceso de cianuro previo desenmascaramiento con HgO o acetato de mercurio.

De los experimentos realizados se deducen aplicaciones de interés para el análisis cualitativo.

RÉSUMÉ

Les auteurs ont étudié la réaction entre la diméthylglyoxime et 5 cations: Ni^{+2}, Fe^{+2}, Pd^{+2}, Cu^{+2} et Co^{+2}. Ils ont également déterminé: la quantité de cyanure de potassium nécessaire au masquage de la réaction, la quantité décelable de chacun de ces cations, de même que la quantité de nickel qui peut être décelée, en présence de chacun des autres éléments et d'un gros excès de cyanure, après démasquage au moyen de HgO ou d'acétate de mercure.

Ces expériences montrent l'intérêt de ces réactions en analyse qualitative.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Reaktionen von Dimethylglyoxim mit fünf Kationen, Ni^{+2}, Fe^{+2}, Pd^{+2}, Cu^{+2}, und Co^{+2} wurden untersucht. Ausserdem wurden bestimmt: die zur Maskierung dieser Reaktionen nötige Menge Kaliumcyanid, die noch erfassbaren Grenzkonzentrationen dieser Metalle, sowie die Nickelmenge, welche in Gegenwart jedes einzelnen dieser Metalle und eines grossen Überschusses an Cyanid, nach Demaskierung mit HgO oder Quecksilberacetat, eben noch nachgewiesen werden kann.

Diese Versuche zeigen den Wert der genannten Reaktionen für die qualitative Analyse an.

REFERENCES

[1] F. FEIGL AND H. E. FEIGL, *Anal. Chim. Acta*, 3 (1949) 301.

[2] I. M. KOLTHOFF AND V. STENGER, *Volumetric Analysis*, Vol. II, pag. 197, Ed. 1947.

[3] F. BURRIEL AND F. PINO, Private communication.

[4] H. SCHNEIDER, *Z. anal. Chem.*, 125 (1943) 185.

[5] G. CHARLOT, *Théorie et méthode nouvelle d'analyse qualitative*. Masson et Cie. 1946, p. 181.

[6] L. SILVERMAN AND H. K. LEMBERSKY, *Anal. Chem.*, 21 (1949) 983.

[7] F. FEIGL AND KAPULITZAS, *Z. anal. Chem.*, 83 (1930) 417.

Received February 22nd, 1950

STUDIES IN THE SEPARATION OF PHOSPHATE IN ELEMENTARY QUALITATIVE ANALYSIS BY THE TITANIUM METHOD

I. CATION RECOVERIES

by

A. J. NUTTEN

Department of Chemistry, The University, Birmingham (England)

The classical ferric chloride method for the removal of the interfering phosphate ion in qualitative analysis generally yields good results in the hands of experienced analysts, but is liable to give trouble to elementary students. Several reagents have been proposed as alternatives, e.g. zirconium oxychloride[1] and zirconium nitrate[2], with which rapid and efficient separations of phosphate have been achieved. These two procedures, because of their simplicity and rapidity, are probably the most convenient yet advanced. They have not been applied to any extent, however, on the macro scale, mainly because of the high cost of zirconium salts.

A more recent method[3] for the removal of phosphate possesses all the advantages of the zirconium methods, and the added advantage that the reagent used is comparatively inexpensive. The reagent is prepared by diluting a saturated solution of freshly precipitated titanium hydroxide in concentrated nitric acid with water until $3N$ with respect to acid. This method has been used with success at the University of Aberdeen, and has recently been introduced at the University of Birmingham with similar success.

It was considered, however, that some estimate of the ion losses incurred during the separation was necessary, especially in the cases where excess of phosphate was present. Accordingly, an experimental scheme was drawn up to cover this aspect of the work. Since the method was intended primarily for elementary students, it was felt that the experimental work should be carried out by students in order to obtain a true measure of the value of the method in comparatively inexperienced hands.

It was found that, in general, cation recoveries were sufficiently satisfactory for qualitative purposes. In most cases, cation losses increased to some extent with increasing amounts of phosphate, but these losses were not high.

Experimental

Figures were obtained for the recovery of the following elements, which possess sparingly soluble phosphates and which are normally encountered in elementary schemes of analysis: iron, aluminium, chromium, manganese, zinc, cobalt, nickel, calcium, strontium, barium, magnesium.

Briefly, the experimental procedure was as follows: Different weights of phosphate (as KH_2PO_4) were added to 25ml lots of standard solutions of each of the above elements. Removal of the phosphate ion was then carried out by the titanium method, and, after precipitation of excess reagent, the element was determined in the filtrate (Group III metals precipitate along with excess reagent).

Procedure for each element

Iron: Stock Solution: A.R. Ferric Alum.

The ferric iron was precipitated as hydroxide along with excess reagent, the precipitate dissolved in 2*N* hydrochloric acid, the solution reduced to the divalent state by passage through a silver reductor and the ferrous iron titrated with standard potassium dichromate using barium diphenylamine sulphonate as indicator.

Aluminium: Stock Solution. A.R. Potash Alum.

The aluminium was precipitated as hydroxide along with excess reagent, separated from titanium by boiling with dilute sodium hydroxide, and determined gravimetrically as alumina.

Chromium: Stock Solution. A.R. Chrome Alum.

The chromium was precipitated as hydroxide along with excess reagent, oxidised to chromate with sodium peroxide, and determined:

(i) gravimetrically as barium chromate,

(ii) titrimetrically by precipitating as barium chromate and titrating the precipitate in the usual way with standard ferrous and dichromate solutions.

Manganese: Stock Solution. A.R. Manganese Sulphate.

Determined gravimetrically as pyrophosphate.

Zinc: Stock Solution. A.R. Zinc Sulphate.

The zinc was precipitated as sulphide, the precipitate dissolved in dilute hydrochloric acid and determined gravimetrically as 8-hydroxy-quinolate.

Cobalt: Stock Solution. A.R. Cobalt Sulphate.

The cobalt was precipitated as sulphide, the precipitate dissolved in dilute hydrochloric acid to which had been added a crystal of potassium chlorate, and the cobalt determined gravimetrically as α-nitroso-β-naphtholate.

Nickel: Stock Solution. A.R. Nickel Ammonium Sulphate.

Procedure as for cobalt; determined gravimetrically with dimethylglyoxime.

Calcium: Stock Solution. A.R. Calcium Carbonate dissolved in dilute hydrochloric acid.

Determined gravimetrically as calcium carbonate by controlled ignition at 500° C[4] after precipitation as oxalate by the urea hydrolysis method[5].

Strontium: Stock Solution. A.R. Strontium Carbonate dissolved in dilute hydrochloric acid.

Determined gravimetrically as sulphate.

TABLE I

CATION RECOVERIES AFTER PHOSPHATE SEPARATION

Cation	Phosphate added g KH_2PO_4	Cation present g	Cation found g	Recovery %
Fe^{+3}	0.05	0.0799	0.0769	96.2
	0.125	0.0799	0.0728	91.1
	0.25	0.0799	0.0666	83.4
	0.375	0.0799	0.0638	79.9
Al^{+3}	0.05	0.0390	0.0334	85.6
	0.125	0.0390	0.0288	73.8
	0.25	0.0390	0.0292	74.9
	0.375	0.0390	0.0309	79.2
Cr^{+3}	0.05	0.0752	0.0699	93.0
	0.125	0.0752	0.0648	86.2
	0.25	0.0752	0.0488	64.9
	0.375	0.0752	0.0549	73.0
Mn^{+2}	0.05	0.1191	0.1162	97.6
	0.125	0.1191	0.1152	96.7
	0.25	0.1191	0.1040	87.3
	0.375	0.1191	0.1010	84.8
Zn^{+2}	0.05	0.1411	0.1364	96.7
	0.125	0.1411	0.1249	88.5
	0.25	0.1411	0.1108	78.5
	0.375	0.1411	0.0922	65.3
Co^{+2}	0.05	0.1288	0.1170	90.8
	0.125	0.1288	0.1002	77.8
	0.25	0.1288	0.0821	63.7
	0.375	0.1288	0.0915	71.0
Ni^{+2}	0.05	0.1274	0.1184	92.9
	0.125	0.1274	0.1149	90.2
	0.25	0.1274	0.1159	91.0
	0.375	0.1274	0.1059	83.0
Ca^{+2}	0.05	0.0868	0.0751	86.5
	0.125	0.0868	0.0740	85.3
	0.25	0.0868	0.0573	66.0
	0.375	0.0868	0.0590	68.0
Sr^{+2}	0.05	0.1899	0.1753	92.3
	0.125	0.1899	0.1727	90.7
	0.25	0.1899	0.1679	88.4
	0.375	0.1899	0.1590	83.7
Ba^{+2}	0.05	0.2981	0.2131	71.5
	0.125	0.2981	0.1888	63.4
	0.25	0.2981	0.1972	66.2
	0.375	0.2981	0.1981	66.5
Mg^{+2}	0.05	0.0528	0.0485	91.9
	0.125	0.0528	0.0402	76.1
	0.25	0.0528	0.0462	87.5
	0.375	0.0528	0.0398	75.4

Barium: Stock Solution. A.R. Barium Chloride.
Determined gravimetrically as sulphate.
Magnesium: Stock Solution. A.R. Magnesium Sulphate.
Determined gravimetrically as pyrophosphate.

A typical selection of results for the complete range of cations investigated is given in Table I.

ACKNOWLEDGEMENT

Thanks are due to the following students who carried out the bulk of the experimental work:

Miss A. S. FURNIVAL, Miss C. M. SAMBROOK, Miss M. M. S. SMITH, AND Messrs. C. G. FERRINGTON, D. A. HEATH, G. RILEY, J. H. THOMPSON AND A. I. TILIB.

SUMMARY

Figures have been obtained for the recoveries of cations from solutions from which the interfering phosphate ion has been removed by the titanium method. Recoveries were sufficiently satisfactory for most qualitative purposes, and hence the method can be recommended for use in elementary qualitative analysis.

RÉSUMÉ

Pour l'élimination de l'anion phosphorique dans une analyse qualitative des cations, l'auteur propose la méthode au titane.

Ce procédé est satisfaisant pour la plupart des recherches qualitatives et il peut être recommandé lors d'analyses courantes.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Verwendung der Titanmethode zur Entfernung der störenden Phosphationen bei der qualitativen Analyse der kationen wird vorgeschlagen.

Diese arbeitsweise ist für die meisten qualitativen Untersuchungen genügend genau und kann für gewöhnliche Analysen empfohlen werden.

REFERENCES

[1] L. J. CURTMAN, C. MARGULIES, AND W. PLECHNER, *Chem. News*, 129 (1924) 299.
[2] J. NEWTON FRIEND, R. H. VALLANCE, AND H. J. G. CHALLIS, *Nature*, 146, (1940) 63.
[3] A. J. NUTTEN AND L. SABISTON, *Analyst*, 74 (1949) 139.
[4] H. H. WILLARD AND A. W. BOLDYREFF, *J. Am. Chem. Soc.*, 52 (1930) 1888.
[5] H. H. WILLARD AND N. H. FURMAN, *Elementary Quantitative Analysis*, 2nd Edition, 1936, p. 319.

Received January 30th, 1950

NEW DETERMINATION OF MERCUROUS SALTS BY VOLUMETRIC PRECIPITATION

by

F. BURRIEL-MARTI AND F. LUCENA-CONDE

Laboratories of Analytical Chemistry of the Faculty of Science and the High Council of Scientific Research, Madrid (Spain)

The following is a volumetric method similar to the **Volhard** classical one in which the mercurous ions are precipitated as $Hg_2(SCN)_2$. The difficulty in this titration lies in the avoidance of the following dismutation:

$$2\ SCN^- + Hg_2(SCN)_2 \rightleftharpoons Hg + [Hg(SCN)_4]^{-2} \qquad \text{(I)}$$

whose constant is:

$$\frac{|[Hg(SCN)_4{}^-]^2|}{[SCN^-]^2} = K$$

First of all we calculate this constant, bearing in mind the latest theoretical works on the subject[1]. In our case we have two systems:

$$Hg_2{}^{+2} \rightleftharpoons 2Hg - 2\ e$$

$$Hg_2{}^{+2} \rightleftharpoons 2Hg^{+2} + 2\ e$$

with the most important secondary reactions

$$Hg_2{}^{+2} + 2SCN^- \rightleftharpoons Hg_2(SCN)_2$$

$$Hg^{+2} + 4SCN^- \rightleftharpoons [Hg(SCN)_4]^{-2}$$

As we do not know the change of these potentials, with $|SCN^-|$ and $|[Hg(SCN)_4]^{-2}|$, we have had to calculate them from the constants of these compounds[2].

$$P_{Hg_2(SCN)_2} = |Hg_2{}^{+2}|\ \ |SCN^-|^2 = 10^{-11.5};\ K = \frac{|SCN^-|^4\,|Hg^{+2}|}{|[Hg(SCN)_4]^{-2}|} = 10^{-22}$$

We have

References p. 350.

$$E_1 = E_0 + 0.03 \lg |Hg_2^{+2}| = 0.80 + 0.03 \lg \frac{P_{Hg_2(SCN)_2}}{|SCN^-|^2} = 0.21\text{-}0.06 \lg |SCN^-|$$

$$E_2 = E_0 + 0.03 \lg \frac{|Hg^{+2}|^2}{|Hg_2^{+2}|} = 0.91 + 0.03 \lg \left\{ \left[\frac{K\,|[Hg(SCN)_4]^{-2}]|}{|SCN^-|^4} \right]^2 \cdot \frac{|SCN^-|^2}{P_{Hg_2(SCN)_2}} \right\}$$

$$= 0.18 - 0.18 \lg |SCN^-| + 0.06 \lg |[Hg(SCN)_4]^{-2}|$$

In equilibrium we have $E_1 = E_2$ and

$$0.21 - 0.06 \lg |SCN^-| = 0.18 - 0.18 \lg |SCN^-| + 0.06 \lg |[Hg(SCN)_4]^{-2}|$$

hence

$$\lg \frac{|[Hg(SCN)_4]^{-2}|}{|SCN^-|^2} = 0.5 \qquad \frac{|[Hg(SCN)_4]^{-2}|}{|SCN^-|^2} = 3.1$$

For that reason the reaction will go from left to right; *i.e.*, there will be a dismutation if

$$\frac{|[Hg(SCN)_4]^{-2}|}{|SCN^-|^2} < 3.1$$ and there will be none

if

$$\frac{|[Hg(SCN)_4]^{-2}|}{|SCN^-|^2} > 3.1 \quad \text{(II)}$$

Consequently, it is only necessary to make up inequality II in order to use it without reaction taking place. In order to do this, one should use the highest possible concentration of $[Hg(SCN)_4]^{-2}$ along with a minimum value for the concentration of SCN^-.

This can be done if the same complex is used as a precipitating reagent, obtained by the saturation of thiocyanate with $Hg(SCN)_2$. This reagent precipitates mercurous salt as follows:

$$Hg_2^{+2} + [Hg(SCN)_4]^{-2} \rightarrow Hg(SCN)_2 + Hg_2(SCN)_2$$

An excess of reagent does not produce a dismutation because in this case the relationship (II) remains higher than the value indicates.

The end point is determined by the presence of ferric salt which reacts with the excess reagent in the following way:

$$2\ Fe^{+3} + [Hg(SCN)_4]^{-2} \rightarrow Hg(SCN)_2 + 2[\ FeSCN]^{+2}$$

There is not much information in the literature as little attention has been paid to the compound $Hg_2(SCN)_2$ which has always been considered unstable. Different methods of obtaining it have been given[3] such as: treating a mixture of mercuric and mercurous salts with thiocyanate, or treating with a mercurous salt the filtered solution of the precipitate produced by treating a mercurous salt with thiocyanate, etc. The compound is very insoluble, its solubility product being $10^{-19.5}$.

EXPERIMENTAL WORK

Solutions employed

The reactive solution is prepared by saturating a 0.1 normal solution of potassium thiocyanate with precipitated mercuric thiocyanate, in a way similar to that described by KOLTHOFF[4]. The concentration of the resulting solution will evidently be equal to that of the thiocyanate from which it came.

Once the solution has been prepared it is compared with a mercurous solution verified by another method, or with a mercuric solution prepared by weighing mercury or oxide of mercury.

Solution of mercurous nitrate containing 2.640 % of Hg according to the gravimetric analysis as Hg_2Cl_2.

Saturated solution of ferric sulphate.

6 *N* Nitric acid.

Procedure

We use the following, similar to that employed for determining mercuric ion with thiocyanate.

To the solution of the mercurous salt with a volume of 40 ml is added 5 ml 6*N* HNO_3 and 1 ml of the indicator solution. The titration is carried out very slowly, stirring very vigorously to prevent adsorption phenomena, until the solution becomes light brown in colour, which increases with every new addition. The end point is determined with an error of less than 0.05 ml.

The results are as follows:

TABLE I

Hg_2^{+2} taken g	Reagent $[Hg(SCN)_4]^{-2}$ 0.1 *N* (cor.) ml	Hg_2^{+2} found g	Diff. g	Diff. %
0.1320	6.55	0.1314	—0.0006	—0.4
0.2640	13.15	0.2638	—0.0002	—0.1
0.3960	19.80	0.3972	+0.0012	+0.3
0.5280	26.35	0.5286	+0.0006	+0.1

These results confirm the excellence of the method.

References p. 350.

From the beginning of the titration the precipitate of $Hg_2(SCN)_2$ and $Hg(SCN)_2$ appears, which does not happen in determining mercuric salts by the formation of $Hg(SCN)^+$.

In the course of titration the quantity of the precipitate increases and the possibility of the following reaction is not excluded:

$$2[Hg(SCN)_4]^{-2} + 3Hg_2^{+2} \rightarrow 3Hg_2(SCN)_2 + 2Hg\ SCN^+$$

which, however, we have not been able to prove.

Titration of mercuric salts

The titration of mercuric salts with the reagent proposed is similar to the direct determination with thiocyanate, the same results being obtained. Its study would offers no interest, because thiocyanate is an easier reagent to prepare, if it were not for its application to the determinations of a mixture of mercurous and mercuric ions.

Titration of mixtures of mercurous and mercuric ions

If we titrate a mixture of mercurous and mercuric ions by the method we propose the quantities of reagent employed would be schematically:

for a equivalents of Hg_2^{+2} —— a of reagent
for b equivalents of Hg^{+2} —— b of reagent
Total $a + b$

If we oxidise the mercurous salts and again titrate, we shall have:

$2\ a$ equivalents of Hg^{+2} —— $2\ a$ of reagent.
b equivalents of Hg^{+2} —— b of reagent.
Total $2\ a + b$

The difference between the two readings, $(2\ a + b) - (a + b) = a$, gives us the quantity of mercurous ions, without having to do more than deduct this difference from the first determination, to obtain the mercuric ion quantity.

The oxidation of mercurous ions is carried out according to the classical method with permanganate. The oxidation of permanganate in an acid medium is quantitative, passing into Mn^{+2} and MnO_2; the presence of the latter is troublesome but can easily be eliminated by a few drops of ferrous solution.

Procedure

10 ml of the solution to be investigated are taken, containing about 0.20 g of mercury, and are titrated with mercurithiocyanate according to the method described. One ml of reagent is used.

Another 10 ml are acidified with 5 ml conc. of H_2SO_4 and are heated to about

References p. 350.

TABLE II

Hg_2^{+2} taken	Hg^{+2} taken	Reagent $[Hg(SCN)_4]^{-2}$ 0,1 *N* cor. ml		*B*—*A*	2*A*—*B*	Hg_2^{+2} found	Diff. g	Diff. %	Hg^{+2} found	Diff. g	Diff. %
		before oxi-dation A	after oxi-dation B								
0.2640	0.0993	23.05	36.25	13.20	9.85	0.2648	+0.0008	+0.3	0.0988	—0.0005	—0.5
0.2640	0.1986	32.95	46.10	13.15	19.80	0.2638	—0.0002	—0.1	0.1986	—	—
0.3960	0.0993	29.60	49.35	19.75	9.85	0.3962	+0.0002	—	0.0988	—0.0005	—0.5
0.1320	0.1986	26.35	32.95	6.60	19.75	0.1324	—0.0004	—0.3	0.1981	—0.0005	—0.3

In these determinations it is noted that at the beginning of the determination there is no precipitation because of the $HgSCN^+$ formation; this is in keeping with the fact that $Hg_2(SCN)_2$ is soluble in an excess of mercuric salt.

50°; 0.2 N $KMnO_4$ is added to it from a burette, stirring vigorously, until a yellowish-brown colour appears, and also a precipitate of MnO_2, which is eliminated by adding a few drops of 0.1 N solution of ferrous sulphate; more permanganate is added and excess of colour eliminated until finally with a new addition of permanganate the colour turns a clear rose. It is left to cool and is discoloured with a few drops of ferrous solution and is titrated as above. B ml of reagent are used. The difference $B—A$ corresponds to the mercurous salt and $A—(B—A) = 2A—B$ to the mercuric salt.

The results included in Table II confirm the exactitude of the measurements.

CONCLUSION

We propose a method for the titration of mercurous salts, similar to the VOLHARD one for silver. Its accuracy is good and it is quicker and easier than all existing methods. Moreover, it permits a rapid analysis of a mixture of mercuric and mercurous ions.

SUMMARY

After a discussion of the conditions of dismutation of $Hg_2(SCN)_2$ a method is propcsed for the titration of mercurous salts, similar to that of VOLHARD. As a reagent a solution of potassium mercurithiocyanate, which precipitates the mercurous ions, in compounds such as $Hg_2(SCN)_2$, is used; a solution of ferric sulphate is used as an indicator. The mercurous and mercuric ions can be determined in a mixture by effecting two titrations, one direct and the other after oxidation with permanganate.

RESUMEN

Tras una discusión teórica sobre las condiciones de dismutación del $Hg_2(SCN)_2$, se propone un método para determinar las sales mercuriosas semejante al de VOLHARD. Como reactivo valorado se emplea una disolución de mercurisulfocianuro potásico que precipita los iones mercuriosos como $Hg_2(SCN)_2$; una disolución de sulfato férrico es utilizada como indicador. Pueden determinarse iones mercuriosos y mercúricos en una mezcla realizándose dos valoraciones; una directa y otra después de efectuada la oxidación con permanganato.

RÉSUMÉ

Après une discussion au sujet des conditions de dismutation du $(SCN)_2Hg_2$, les auteurs proposent une titration des sels mercureux, analogue à la méthode de VOLHARD. On utilise comme réactif une solution de mercurithiocyanate de potassium permettant de précipiter les ions mercureux à l'état de $(SCN)_2Hg_2$. Comme indicateur, on emploie une solution de sulfate ferrique. Les ions mercureux et mercuriques peuvent être dosés simultanément en effectuant deux titrations, l'une directement et l'autre après oxydation au moyen de permanganate.

References p. 350.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Verfasser erörtern die Bedingungen unter welchen die Dismutation von $Hg_2(SCN)_2$ zu Hg und $[Hg(SCN)_4]^{-2}$ stattfindet und schlagen eine, der **Volhard**'schen ähnliche Methode zur Titration von Mercuro-Salzen vor. Als Reagens wird eine Lösung von Kalium Mercurithiocyanat verwendet, die Mercuroionen als $Hg_2(SCN)_2$ fällt, eine Ferrisulphatlösung wird als Indikator verwendet. Mercuro- und Mercuriionen können neben einander in zwei Titrationen bestimmt werden, wovon die eine sofort, die andere nach Oxydation mit Permanganat ausgeführt wird.

REFERENCES

[1] R. Gauguin, *Anal. Chim. Acta*, 2 (1948) 177.
G. Charlot, *Théorie et méthodes nouvelles d'analyse chimique qualitative*, Paris, Masson, 1949.

[2] Cl. Immerwahr, *Z. Elektrochem.*, 7 (1901) 477.
H. Grossman, *Z. anorg. Chem.*, 43 (1905) 356.
M. S. Sherrill and S. S. Kowronski, *J. Am. Chem. Soc.*, 27 (1905) 30.
A. E. Brodskii, *Z. Elektrochem.*, 35 (1929) 833.
C. W. Mason and W. D. Forgeng, *J. Phys. Chem.*, 35 (1931) 1123.

[3] Pascal, *Encyclopédie de Chimie Inorganique*, VIII p. 1067, Paris, Masson 1933.
F. P. Treadwell and W. D. Treadwell. *Tratado de Química Analitica*, I, Barcelona, 1944, pag. 355.

[4] I. M. Kolthoff and V. A. Stenger, *Volumetric Analysis*, II, p. 340, Interscience Publishers, N.Y., 1947.

Received February 22nd, 1950

DIE VERWENDUNG VON THIOACETAMID IN DER QUANTITATIVEN ANALYSE

II. DIE BESTIMMUNG VON WISMUT*

von

H. FLASCHKA UND H. JACOBLJEVICH

Institut für anorganische und analytische Chemie der Universität Graz
(Vorstand: Prof. Dr. A. MUSIL) *(Österreich)*

A. ALLGEMEINES

Im Anschluss an die erste Mitteilung in dieser Reihe, über die Fällung des Antimon als Sulfid unter Verwendung von Thioacetamid, wurde die Bestimmung des Wismuts ausgearbeitet. Es hat sich auch hier gezeigt, dass der Gebrauch von Thioacetamid neben apparativer Vereinfachung einen grossen Zeitgewinn bringt, sowie, dass der Niederschlag in einer Form fällt, die hinsichtlich der weiteren Verwendung (Filtrieren, Waschen und Trocknen) günstige Eigenschaften aufweist. Ansonsten liegen die Verhältnisse ähnlich wie bei der Fällung mit gasförmigem Schwefelwasserstoff, sodass die dabei gemachten Erfahrungen, die bei E. BRENNECKE[1] zusammenfassend behandelt sind, als Grundlage verwendet werden konnten.

Die Fällung wurde aus salpeter- und salzsaurer Lösung und im Hinblick auf die Wichtigkeit für Trennungen auch aus alkalischer, cyanid-haltiger Lösung vorgenommen. Während man bei saurer Lösung unschwer einwandfreie Werte erhält, liegen die Resultate bei der alkalischen Fällung zu hoch, was ein Umfällen aus saurer Lösung nötig macht.

Die Niederschläge enthalten zumeist geringe Mengen freien Schwefels, sodass für Analysen mit höheren Ansprüchen an Genauigkeit das blosse Trocknen bei 110° nicht mehr ausreichend ist. Die Grösse des stets als Überwert vorhandenen Fehlers ist stark von der Zeit abhängig, die zwischen Fällung und Filtration verstreicht. Im Allgemeinen liegen hier die Resultate um 1-1.5 % zu hoch. Die Methode, Gewichtskonstanz der Auswaage durch Erwärmen auf 270–280° im CO_2-Strom zu erzielen, ist mit gutem Erfolg anwendbar. Nach Vortrocknen bei 110° ist ein Erhitzen auf die angegebene Temperatur je nach Niederschlagsmenge über die Zeit von 15 bis 45 Minuten ausreichend. Bei Auswaagen unter 100 mg erübrigt sich das Trocknen[2]. Zum Erhitzen diente die bei GINSBERG[3] beschriebene Anordnung.

---

* I: H. FLASCHKA UND H. JAKOBLJEVICH, *Anal. Chim. Acta*, 4 (1950) 247

Literatur S. 355.

Den Gehalt an nicht auswaschbarem Cl bei Fällen aus 1 *n* salzsaurer Lösung gibt REINDEL[4] (für die H_2S-Fällung) bei einer Auswaage von 850 mg Bi_2S_3 mit nicht mehr als 0.5 mg an. Die Verhältnisse dürften bei Verwendung von Thioacetamid keinesfalls anders liegen, was man aus der guten Übereinstimmung zwischen gefundenen und berechneten Werten ersehen kann.

B. DURCHFÜHRUNG DER VERSUCHE UND DISKUSSION

1. *Lösungen*

a. Thioacetamid wurde in 2 %iger wässeriger Lösung verwendet. Zur Fällung von 10 mg Bi_2S_3 bzw. 10 mg Bi sind theoretisch 0.22 bzw. 0.27 ml der Lösung nötig. Ein Überschuss des Fällungsmittels von 20 bis 30 % Theorie muss zugegeben werden. Ein Zuviel schadet nicht.

b. Wismutnitrat *p.a.* wurde in verdünnter Salpetersäure gelöst und anschliessend so verdünnt, dass die Lösung an Säure *ca.* 1 normal war.

c. Wismutoxyd *p.a.* wurde bei 110° getrocknet und eine Einwaage in konzentrieter Salzsäure gelöst. Anschliessend wurde auf ein bekanntes Volumen gebracht, wobei die resultierende Lösung an Säure *ca.* 1 normal war.

Der Titer der Lösungen wurde durch Sulfidfällung mit Schwefelwasserstoff ermittelt, bzw. auf Übereinstimmung mit der Berechnung aus der Einwaage überprüft. Die Lösung b. wurde ausserdem durch Fällen als basisches Karbonat (Verglühen zu Oxyd), die Lösung c. durch Fällen als Phosphat geprüft.

Die Bemessung der Probelösungen erfolgte mittels Bürette.

2. *Die Fällung aus saurer Lösung*

Die Probelösung wird in ein Becherglas gebracht und bis zum beginnenden Blasenwerfen erhitzt. Nun wird mit Thioacetamidlösung versetzt, und zwar mit einer solchen Menge, dass nach beendeter Fällung über der Flüssigkeit ein deutlicher Geruch nach Schwefelwasserstoff wahrnehmbar ist. Fast augenblicklich bildet sich eine Trübung und sofort beginnt sich ein braunschwarzer Niederschlag abzusetzen. Nun nimmt man das Glas vom Feuer und lässt es stehen, bis die Flüssigkeit über dem Niederschlag fast klar ist, was einige Minuten in Anspruch nimmt. Die noch warme Lösung kann schon filtriert werden. Die Filtration durch einen Porzellan-Filtertiegel A2 geht sehr rasch von statten. Gewaschen wird mit kaltem Wasser, zuletzt mit etwas Alkohol. Nach dem Trocknen und Erwärmen auf 270–280° lässt man im CO_2-Strom erkalten und wägt. Über die nach vorstehenden Angaben erhaltenen Resultate geben Tabelle I bis III Aufschluss.

Aus Tabelle II erkennt man, dass auch sehr starke Verdünnungen keinerlei Einfluss auf dei Genauigkeit der Analyse haben. In Tabelle III sind in der 2. Spalte einige Werte angeführt, die mit blossem Trocknen bei 110° erhalten wurden. Sie sind recht brauchbar. Es muss aber ausdrücklich betont werden, dass die

Literatur S. 355.

TABELLE I

BESTIMMUNG DES WISMUT AUS AN HNO_3 1 *n* LÖSUNG VON $Bi(NO_3)_3$; 1 ml ENTSPRICHT 3.5365 mg Bi_2S_3

gegeben		gefunden Bi_2S_3	Differenz in	
ml Lösung	mg Bi_2S_3		mg	%
5	17.7	17.9	+0.2	+1.11
		18.0	+0.3	+1.69
		17.8	+0.1	+0.56
		17.6	—0.1	—0.56
10	35.4	35.4	±0.0	±0.00
		35.5	+0.1	+0.28
20	70.0	70.7	±0.0	±0.00
		70.6	—0.1	—0.14
		70.7	+0.0	±0.00
25	88.4	88.5	+0.1	+0.11
		88.4	±0.0	±0.00
50	176.8	176.7	—0.1	—0.06
		177.0	+0.2	+0.11
100	353.7	353.6	—0.1	—0.03
		353.9	+0.2	+0.06

TABELLE II

BESTIMMUNG DES WISMUT AUS AN HNO_3 1 *n* LÖSUNG VON $Bi(NO_3)_3$; 1 ml ENTSPRICHT 0.3537 mg Bi_2S_3

gegeben		gefunden mg Bi_2S_3	Differenz in	
ml Lösung	mg Bi_2S_3		mg	%
50	17.7	17.8	+0.1	+0.56
		17.6	—0.1	—0.56
100	35.4	35.4	±0.0	±0.00
		35.3	—0.1	—0.28
200	70.7	70.5	—0.2	—0.28
		70.7	±0.0	±0.00
400	141.5	141.4	—0.1	—0.07
		141.6	+0.1	+0.07
800	282.9	282.7	—0.2	—0.07
		283.0	+0.1	+0.04

Filtration bei diesen Analysen *unmittelbar* nach der Fällung vorgenommen wurde. Wie schon oben erwähnt wurde, ist dies Verfahren aber nicht absolut sicher, sodass dem Trocknen bei 280° der Vorzug zu geben ist.

3. *Die Fällung aus alkalischer Lösung*

Im Hinblick auf die Anwendung des Verfahrens auf Trennungen wurde die Fällung aus ammoniakalischer Lösung, mit und ohne Cyanid-Gehalt, erprobt.

Literatur S. 355.

Die Fällung ist quantitativ. Im eingeengten Filtrat war die Probe auf Wismut mit Cinchonin und Kaliumjodid negativ. Der Niederschlag ist flockig und durch A2-Tiegel nur sehr langsam filtrierbar. Schwarzbandfilter gestattet normale Filtriergeschwindigkeit. Die Werte liegen um ein Beträchtliches zu hoch. (Einige Beispiele: statt 50.0–52.1, statt 70.7–74.4, 72.3.) Nach Lösen des Niederschlages in warmer Säure und erneuter Fällung aus saurer Lösung sind die Resultate wie oben angeführt.

TABELLE IV

BESTIMMUNG DES WISMUT AUS AN HCl 1 L LÖSUNG VON $BiCl_3$; 1 ml ENTSPRICHT 3.0525 mg Bi_2S_3

gegeben mg Bi_2S_3	gefunden mg Bi_2S_3		Differenzen *	
	getr. bei 110°	getr. bei 280°	mg	%
25.4	26.1	25.5	+0.1	+0.39
		25.3	—0.1	—0.39
27.7		27.7	±0.0	±0.00
31.8.		31.7	—0.1	—0.31
50.9	50.9	50.8	—0.1	—0.20
61.0	61.1	60.8	—0.2	—0.32
	61.3	61.1	+0.1	+0.16
76.3		76.1	—0.2	—0.26
127.2	127.7	127.1	—0.1	—0.08
152.6	153.3	152.8	+0.2	+0.13
	152.9	152.7	+0.1	+0.06
254.4	255.2	254.4	±0.0	±0.00
		254.5	+0.1	+0.04

* Die Fehlangaben beziehen sich auf die bei 280° C getrockneten Auswaagen

ZUSAMMENFASSUNG

Es wird gezeigt, dass aus salpetersaurer, salzsaurer und ammoniakalischer Lösung mit und ohne Cyanid-Ion, Wismut durch Thioacetamid (2 %ige Lösung in Wasser) rasch und quantitativ als Bi_2S_3 gefällt wird. Wird unmittelbar nach der Fällung filtriert, so erhält man nach dem Trocknen des Niederschlages bei 110° brauchbare Werte. Sicherer ist es, den Niederschlag in einer Kohlendioxydatmosphäre bei 270-280° zu Trocknen. Die gefundenen Werte weichen (bei Einwaagen von 17 bis 350 mg Bi_2S_3) maximal ± 0.3 mg von dem theoretischen ab. Die Gesammtdauer einer Bestimmung beträgt je nach Menge vorhandenen Wismuts 30 Minuten bis 1 Stunde.

SUMMARY

It is shown that Bi dissolved in nitric or hydrochloric acid or in ammonia can be precipitated rapidly and completely as Bi_2S_3 by thioacetamide, with or without hydrocyanide ions being present. Good results are obtained if the precipitate is filtered immediately and dried at 110° C, but it is preferable to dry it in an at-

Literatur S. 355.

mosphere of CO_2 at 270-280° C. The results obtained differ at most by ± 0.3 mg from the theoretical values (for quantities of Bi_2S_3 between 17 and 350 mg).

The determination takes between 30 minutes and one hour according to the quantity of Bi.

RÉSUMÉ

On peut précipiter rapidement et quantitativement le bismuth à l'état de Bi_2S_3, en solutions nitrique, chlorhydrique et ammoniacale, avec ou sans ion cyanhydrique, au moyen de la thioacétamide. On obtient de bons résultats après séchage du précipité à 110°, mais il est préférable de le sécher dans une atmosphère d'anhydride carbonique à 270-280°. Les valeurs trouvées (pour des poids allant de 17 à 350 mg de Bi_2S_3) sont à ± 0.3 mg près des valeurs théoriques.

La durée du dosage varie de 30 minutes à 1 heure, suivant la teneur en bismuth.

LITERATUR

[1] E. Brennecke, *Schwefelwasserstoff als Reagens in der quantitativen Analyse.* F. Enke, Stuttgart 1939, S. 35-42.

[2] K. Jellinek und W. Kühn, *Z. phys. Chem.*, 105 (1923) 337.

[3] E. H. Ginsberg, *Leichtmetallanalyse*, W. de Gruyter & Co, Berlin 1941.

[4] R. Reindel, *Dissertation*, München 1911.

Eingegangen den 7. Februar 1950

DIE VERWENDUNG VON THIOACETAMID IN DER QUANTITATIVEN ANALYSE

III. DIE BESTIMMUNG VON MOLYBDÄN*

von

H. FLASCHKA UND H. JAKOBLJEVICH

Institut für anorganische und analytische Chemie der Universität Graz
(Vorstand: Prof. Dr. A. MUSIL) *(Österreich)*

A. ALLGEMEINES

In Fortführung der Untersuchungen über Sulfidfällungen mittels Thioacetamid, soll über die Bestimmung von Molybdän berichtet werden. Die bei E. BRENNECKE[1] zusammenfassend geschilderten Erfahrungen der Fällung dieses Elementes mit gasförmigem Schwefelwasserstoff zeigen, dass die hier sich abspielenden Vorgänge keineswegs geklärt sind. Die dort zitierten Arbeiten widersprechen sich oft in sehr wesentlichen Punkten. In diesem Zusammenhange sei darauf hingewiesen, dass es uns keineswegs daran gelegen hat, den Versuch zu unternehmen, diese „verwickelten Fällungsvorgänge" zu klären. Es sollte vielmehr eine Arbeitsvorschrift für Thioacetamid ausgearbeitet werden, die mit Sicherheit, brauchbare Resultate ergibt. Die an reinen Molybdatlösungen ausgearbeitete Vorschrift wurde auch für Trennungen erprobt (Molybdänstahl) und hat sich als brauchbar erwiesen. Über Trennungen mittels Thioacetamidfällungen ist aber beabsichtigt anderweitig geschlossen zu berichten.

Neben den schon in den früheren Arbeiten eingehend berichteten allgemeinen Erleichterungen, die das Arbeiten mit Thioacetamid gegenüber dem mit Schwefelwasserstoff aufweist, ist speziell im Falle des Molybdän auf einige wesentliche Vorteile hinzuweisen.

Bei der Fällung des Molybdän in der Druckflasche ist die Menge des zufügbaren gasförmigen Schwefelwasserstoffes durch dessen Löslichkeit in der Fällungsflüssigkeit beschränkt. Bei der vorgeschlagenen Methode kann durch reichliche Zugabe von Thioacetamid in der Druckflasche eine praktisch fast unbegrenzte Menge an Schwefelwasserstoff erzeugt werden. Dies ermöglicht die Fällung von Molybdän aus sehr konzentrierten Lösungen. Desweiteren wurde bemerkt, dass keinerlei Reduktion des Molybdän eintritt, auch nicht in salzsaurer Lösung,

---

* II: H. FLASCHKA UND H. JAKOBLJEWICH, *Anal. Chim. Acta*, 4 (1950) 351.

[1] E. BRENNECKE, Schwefelwasserstoff in der quantitativen Analyse, F. Enke, Stuttgart, 1939, S. 101-107.

(was für eine allfällige Trennung von Erdalkalien wesentlich ist). Die Filtrierbarkeit der Niederschläge ist stets sehr gut.

Es wurde aus salz- und schwefelsaurer Lösung und durch Ansäuern der Sulfomolybdatlösung, gefällt. Versuche, das Molybdän mittels Thioacetamid ohne Druckflasche zu fällen, haben bei einmaliger Fällung stets zu niedrige Werte ergeben, sodass unter Druck gearbeitet wurde. Reduktion ist aber auch hierbei nicht eingetreten.

B. DURCHFÜHRUNG DER VERSUCHE UND DISKUSSION

1. *Lösungen*

a. Thioacetamid wurde in 2 %iger wässeriger Lösung verwendet. Theoretisch sind für 10 mg MoO_3 0.75 ml vonnöten (berechnet auf die Fällung von MoS_3).

b. Ammoniummolybdat *p.a.* wurde zu MoO_3 verglüht. Eine Einwaage des Oxydes wurde in verdünntem Ammoniak gelöst und mit Wasser auf bekanntes Volumen gebracht. Die Richtigkeit des Titers wurde gravimetrisch überprüft.

Die Bemessung der Probemengen erfolgte mittels Bürette.

2. *Fällung aus saurer Lösung*

Man bringt die Lösung, die durch Zugabe von Säure an HCl oder H_2SO_4 höchstens 1 *n* gemacht wurde (bei 1.5 bis 2 *n* war die Abscheidung erst nach zweimaligem Fällen quantitativ) in die Druckflasche, fügt reichlich Thioacetamidlösung zu, verschliesst und erhitzt im Wasserbad, bis der Niederschlag klar abgesessen hat. Dies ist auch bei grossen Mengen Molybdän in längstens einer Stunde der Fall. (Auch hier wieder eine bedeutende Einsparung der Zeit. Die normale Vorschrift verlangt 2 bis 3 Stunden). Nach dem Abkühlen wird geöffnet, wobei deutlicher Geruch nach H_2S einen ausreichenden Zusatz an Fällungsmittel anzeigen soll, durch einen A2-Tiegel filtriert und mit 1 %iger Schwefelsäure, die etwas Thioacetamid enthält, gewaschen. Der noch feuchte Niederschlag wird mit einem aus aschenfreiem Filtrierpapier geschnittenen Blättchen passender Grösse bedeckt und bei 500° zum MoO_3 verglüht. (Man sichert sich so vor Verlusten, falls ein Verpuffen, besonders bei trockenen Niederschlägen, auftritt.)

Die nach dieser Vorschrift erhaltenen Werte sind in Tabelle I zusammengestellt.

Die Versuche wurden an schwefelsaurer Lösung gemacht. Die unter Verwendung von salzsaurer Lösung erhaltenen Werte liegen keinesfalls anders, sodass das Anführen von Beleganalysen unterlassen werden konnte.

3. *Fällung aus ammoniakalischer Lösung*

Diese Art der Fällung erspart die Verwendung einer Druckflasche. Der Niederschlag lässt sich allerdings nur äusserst langsam durch einen A2-Tiegel abtrennen, ausser man digeriert längere Zeit am Wasserbad. Man filtriert besser durch Weiss-

TABELLE 1

FÄLLUNG AUS AN H_2SO_4 1. *n* MOLYBDÄNLÖSUNG. 1 ml ENTSPRICHT 4.9875 mg MoO_3

mg MoO_3		Differenz		Fällungsvol. in ml
gegeben	gefunden	mg	%	
25.0	25.0	±0.0	±0.00	9
	24.8	—0.2	—0.80	30
	25.1	+0.1	+0.40	8
49.9	49.7	—0.2	—0.40	16
	50.0	+0.1	+0.20	59
	50.1	+0.2	+0.40	27
	49.8	—0.1	—0.20	103
74.8	74.9	+0.1	+0.13	25
	74.7	—0.1	—0.13	42
	75.1	+0.3	+0.40	118
	75.0	+0.2	+0.27	40
	74.8	±0.0	±0.00	23
99.8	100.0	+0.2	+0.20	64
	99.7	—0.1	—0.10	118
149.6	149.8	+0.2	+0.13	49
	149.5	—0.1	—0.07	48
	149.6	±0.0	±0.00	178
249.4	248.9	—0.5	—0.20	188
	249.3	—0.1	—0.04	77

TABELLE II

FÄLLUNG DURCH ANSÄUERN DER ALKALISCHEN MOLYBDATLÖSUNG; 1 ml ENTSPRICHT 4.9875 mg MoO_3

mg MoO_3		Differenz	
gegeben	gefunden	mg	%
25.0	25.2	+0.2	+0.80
49.9	50.1	+0.3	+0.60
	49.9	±0.0	+0.00
99.8	99.5	—0.3	—0.30
124.7	124.5	—0.2	—0.16
149.6	149.8	+0.2	+0.13
249.4	249.5	+0.1	+0.04

band-Filter und verascht nass. Die schwach ammoniakalische Lösung wird mit Thioacetamid versetzt und zum Kochen erhitzt. (Es genügt ein 20 bis 30 % Überschuss des Fällungsmittels). Es bildet sich nicht die rote Sulfomolybdatlösung, wie beim Einleiten von Schwefelwasserstoff, sondern nur eine gelbe Lösung was aber auf die Analyse ohne Einfluss ist. Nun nimmt man von der Flamme und versetzt tropfenweise mit verdünnter Schwefelsäure. Hierbei wird die Lösung rot und bei weiterem Säurezusatz fällt schwarzes Sulfid aus. Dann wird filtriert (Papierfilter) und mit 1 %iger Schwefelsäure, der etwas Thioacetamid zugesetzt wurde, gewaschen. Das Filter wird nass verascht und nach Glühen bei 500° zur Auswaage gebracht. Eine bisweilen auftretende geringe Blaufärbung des Filtrates ist auf die Resultate ohne Einfluss. Beleganalysen zeigt Tabelle II.

ZUSAMMENFASSUNG

Aus an Säure 1 normaler Lösung lässt sich Molybdän mittels Thioacetamid nach höchstens einstündigem Erhitzen auf 100° in der Druckflasche abscheiden. Der Niederschlag wird durch A2-Tiegel filtriert, gewaschen und zum Trioxyd verglüht.

Es zeigt sich gerade bei Molybdän, dass die Verwendung von Thioacetamid wesentliche Vorteile gegenüber dem Schwefelwasserstoff aufweist.

SUMMARY

Molybdenum can be precipitated from normal acid solution by thioacetamide on heating for one hour at 100° C under pressure. The precipitate is filtered through a Gooch A2 crucible, washed, and ignited to the trioxide. The thioacetamide method is to be prefered to the hydrogen sulfide method, especially in the case of molybdenum.

RÉSUMÉ

On peut précipiter le molybdène en solution acide (*N*), sous pression, à 100°, au moyen de thioacétamide. Le précipité formé est filtré à l'aide d'un gooch A2, lavé et calciné sous forme de trioxyde.

Le dosage au moyen de thioacétamide présente des avantages certains sur la méthode à l'hydrogène sulfuré.

Eingegangen den 7. Februar 1950

SUR LE DOSAGE DU MANGANÈSE DANS LES FERRO-MANGANÈSES ET LES MINERAIS

par

M. JEAN

Paris (France)

La méthode de PROCTER-SMITH de dosage du manganèse est classiquement utilisée dans l'analyse des produits métallurgiques. On sait également qu'en milieu nitrique ou sulfurique la technique originelle présente l'inconvénient de faire apparaître une précipitation de bioxyde de manganèse pour des quantités cependant faibles de manganèse (5 à 6 mg), et que l'introduction dans le milieu d'acides fluorhydrique, phosphorique ou arsénique a pour effet de stabiliser la valence du manganèse au stade d'oxydation heptavalent. L'acide métaphosphorique agit de même (TRAVERS[1], LANG ET KURZ[2]), mais avec une efficacité plus nette; il permet de faire porter le dosage sur des quantités de manganèse atteignant jusqu'à 500 mg. La possibilité de faire porter la détermination sur d'aussi fortes quantités de manganèse est favorable dans le cas de l'analyse des alliages d'addition et de désoxydation, ou encore de l'analyse des minerais.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Le titrage arsénimétrique de l'acide permanganique semblait *a priori* devoir être préféré; il est en effet classiquement pratiqué, et il peut s'appliquer en la présence éventuelle de faibles quantités de chrome, le dosage par une liqueur ferreuse mesurant alors au contraire la somme du chrome et du manganèse.

Ce mode de titrage aboutit, en milieu métaphosphorique, ainsi que cela a été vérifié, au stade d'oxydation Mn_8O_{11}; celui-ci varie cependant en fonction de la dilution du milieu, et en fonction de la rapidité de la titration. Le virage coloré devient très peu net lorsque la dose de manganèse vient à être augmentée.

Pour ces raisons, il a paru préférable de faire appel au titrage par la liqueur ferreuse. Il s'ensuit que, dans l'analyse des produits contenant du chrome, celui-ci doit être séparé avant le dosage du manganèse.

Bibliographie p. 365.

MODES OPÉRATOIRES

Ferro-manganèses

Prise d'essai: 0.5 g.

Echantillon passant au tamis module 20 (ouverture de mailles 0.08).

1. Attaquer (en bécher 200 ml) par 50 ml d'acide sulfurique (1.83) ml au dixième. Oxyder après attaque au moyen de 3 à 5 ml d'acide nitrique (1.33).
2. Dans le cas d'alliages riches en silicium, ajouter 2 à 3 ml d'acide fluorhydrique (d = 1.14, à 40 %).
   Diluer à 200 ml environ.
   Filtrer et recevoir les liquides et les eaux de lavage dans une fiole jaugée de 500 ml. Laver sommairement à l'eau bouillante.
3. Calciner le filtre en creuset de platine, ajouter quelques centimètres cubes d'acide fluorhydrique (1.14, à 40 %), quelques gouttes d'acide sulfurique (1.83) et chasser la silice par évaporation. Au résidu, ajouter quelques grammes de sulfate acide de potassium, et fondre au rouge.
   Reprendre le produit de la fusion par 20 ml environ d'eau, additionnée si besoin de quelques gouttes de peroxyde d'hydrogène. Joindre ce liquide au contenu de la fiole jaugée de 500 ml, et compléter à ce volume avec de l'eau.
4. Prélever 100 ml du liquide de la fiole jaugée de 500 ml, les verser dans un Erlenmeyer (de 1 litre). Porter à l'ébullition et ajouter successivement:
   2 à 3 g de fluorure de sodium
   15 ml d'acide phosphorique (1.71)
   50 ml de solution d'acide métaphosphorique (100 g/l)
   10 ml de liqueur décinormale de nitrate d'argent
   5 à 6 g de persulfate d'ammonium.

Chauffer à 80–85° pendant une heure à une heure quinze minutes (sans ébullition) pour détruire le persulfate en excès. Refroidir.

Titrer au moyen d'une liqueur *N*/5 de sel de Mohr[*], (préparée par dissolution du sel de Mohr dans une solution à 80 ml/l d'acide sulfurique d = 1.83; cette liqueur est étalonnée par rapport à la liqueur permanganique, elle-même étalonnée par rapport à l'oxalate ou par rapport au fer). Soit n ml versés; la liqueur ferreuse étant supposée exactement *N*/5, le titre en manganèse pour cent est Mn % = 2.2 n.

Silico-manganèse et silico-manganèse-aluminium

Prise d'essai 0.5 g.

Echantillon passant au tamis module 23 (ouverture de maille 0.16).

1. Attaquer, en creuset de platine (40 mm de hauteur et 35 mm de diamètre

---

[*] L'emploi du réactif au diphénylamine sulfonate de baryum conduit à des virages très nets.

supérieur), par 10 ml d'eau, 0.5 ml d'acide sulfurique, 5 ml d'acide fluorhydrique ajouté goutte à goutte et avec précaution; chasser la silice par chauffage. Reprendre par 100 à 300 ml d'eau, filtrer et recevoir le liquide dans une fiole jaugée de 500 ml.

Calciner le résidu sur filtre en creuset de fer électrolytique de 40 ml, ajouter 5 à 15 g de peroxyde de sodium selon l'importance du résidu et 5 g de carbonate de potassium et de sodium.

En donnant au creuset tenu par une pince un mouvement circulaire, chauffer doucement d'abord pour éviter les déflagrations, ensuite plus fort jusqu'à fusion complète et disparition des grains au fond du creuset. Laisser refroidir en maintenant le creuset immobile.

2. Placer le creuset dans une capsule de porcelaine de 500 ml, la couvrir d'un entonnoir ou d'un verre de montre. Introduire lentement environ 60 ml d'acide sulfurique ($d = 1.83$) au demi et 2 à 3 ml de peroxyde d'hydrogène (100 vol.); l'attaque et la dissolution des sels alcalins doivent être complètes; la reprise se fait rapidement et sans violence. Après cessation d'effervescence, sortir le creuset, le laver soigneusement à l'eau, ainsi que l'entonnoir (en s'aidant d'un agitateur caoutchouté), les eaux de lavage étant reçues dans la capsule. Ajouter 10 ml d'acide nitrique ($d = 1.33$) et porter à l'ébullition.

   Filtrer et recevoir dans la fiole jaugée de 500 ml, contenant la premier liquide d'attaque. Laver sommairement à l'eau bouillante.

3. Continuer selon opération 3 ci-dessus. Faire le traitement fluorhydrique et la fusion au bisulfate seulement si l'importance du résidu le justifie, et continuer selon opération 4.

Silico-manganèse-chrome

(Procédé applicable également aux silico-manganèse et silico-manganèse-aluminium).

Le chrome est éliminé lors de la fusion oxydante au peroxyde de sodium: les oxydes sont séparés par filtration, le chromate alcalin reste en solution et est ainsi éliminé: les oxydes sont dissous en milieu sulfurique, qui est soumis à l'oxydation persulfurique. Domaine d'application: $10\% < \mathrm{Mn} < 50\%$.

Prise d'essai 1 g.

Echantillon passant au tamis module 20 (ouverture de mailles 0.08).

1. Attaquer par l'acide fluorhydrique, selon op. 1 du cas précédent.

   Employer au total 10 ml de cet acide. Evaporer à sec, calciner légèrement de manière à détacher le mélange d'attaque du creuset de platine.

   Faire passer le produit de l'attaque dans un creuset de fer électrolytique et le mélanger dans ce creuset de fer avec 15 g de peroxyde de sodium. La fusion qui est conduite comme dans le cas précédent dure dix minutes environ.

Bibliographie p. 365.

2. Placer le creuset dans une capsule de 500 ml, couverte d'un entonnoir (ou d'un verre de montre), ajouter 300 ml d'eau bouillante. Après cessation du bouillonnement, rincer l'entonnoir, sortir le creuset et le laver en s'aidant d'un agitateur à bout de caoutchouc.
   Ajouter 1 à 2 g de peroxyde de sodium et porter à l'ébullition pendant 15 minutes. Le chrome doit être oxydé au stade du chromate.
   Filtrer immédiatement sur entonnoir filtrant en verre fritté, laver à l'eau bouillante (liquides non à conserver).
3. Dissoudre sur filtre le précipité d'hydroxydes: après l'avoir lavé, le déposer dans la capsule ayant préalablement servi. Attaquer le précipité sur filtre par 15 ml d'acide sulfurique (d = 1.83) au demi, auquel on ajoute quelques gouttes de peroxyde d'hydrogène (100 vol.).
   Laver le creuset filtrant. Le remettre en place sur la fiole de filtration et le laver de nouveau avec le moins possible d'acide sulfurique au demi, puis à l'eau bouillante.
   Transvaser cette dernière solution dans la capsule de 500 ml contenant le principal du liquide, oxyder le manganèse en chauffant à l'ébullition, et assurer la peroxydation du fer, en ajoutant quelques centimètres-cubes d'acide nitrique (d = 1.33).
   Refroidir, verser dans une fiole jaugée de 500 ml et compléter à ce volume. Prélever 100 ml du liquide et continuer selon opération 4 du cas général (ferro-manganèses).
   Calcul: Mn % = 1.1 n.

Minerais de manganèse

Echantillon: poudre passant au tamis module 26 (ouverture de maille 0.315 mm), desséché au préalable jusqu'à poids constant (105–110°).

Prise d'essai: 1 g. Attaque par l'acide chlorhydrique (d = 1.18).

Evaporation en présence de 5 ml d'acide sulfurique (d = 1.83).

Reprise aqueuse. Filtrer en fiole jaugée de 500 ml.

Reprise du résidu par fusion au bisulfate de potassium et mise en solution aqueuse du produit par fusion. Compléter les deux liquides à 500 ml et suite de l'analyse selon opération 4 du mode opératoire général.

DISCUSSION

L'acidité lors de l'oxydation persulfurique a une grosse importance; si l'acidité sulfurique du milieu est augmentée, les quantités de manganèse mesurées sont d'autant plus erronées par défaut que la quantité d'acide sulfurique introduite dans l'analyse est plus élevée.

La destruction de l'excès de persulfate après l'oxydation permanganique est assurée par un chauffage prolongé à une température inférieure à 100°; une

Bibliographie p. 365.

ébullition, même de courte durée, entraîne une réduction partielle de l'acide permanganique.

Ainsi que la théorie le laisse prévoir, l'introduction de l'acide métaphosphorique, qui réagit lors de l'oxydation persulfurique selon ses propriétés particulières, est absolument nécessaire: en présence d'acide phosphorique seul, et en remplaçant l'acide métaphosphorique par une quantité correspondante d'acide phosphorique, les résultats obtenus sont fortement erronés par défaut et irréguliers. L'acide métaphosphorique permet ainsi d'oxyder une quantité de manganèse ne dépassant pas 300 mg.

Résultats analytiques

Le procédé décrit est maintenant d'usage courant dans certains laboratoires. Il a été comparé à la méthode classique de **Volhard Wolf** *), aux méthodes potentiométriques de **Dickens et Maassen**, de **Lingane et Karplus** **).

On se contentera de résumer, à titre d'exemple, quelques moyennes de résultats obtenus par divers expérimentateurs.

Ferro manganèse I	78.63	78.43
Ferro-manganèse II	85.15	85.26
Silico-manganèse (Si = 25 %)	64.60	64.65
Silico-Mn-Al (Al = 10 %; Si = 21.7 %)	21.8	21.5
Silico-Mn-Cr (Si = 31.3; Cr = 4 %)	14.6	14.45
Minerai I	50.70	51.0
Minerai II	60.36	60.0

Remerciements

L'auteur adresse ses remerciements tout particuliers à Messieurs **Long** et **Pontette** (Ugine), et **Rossier** (Ets Bertolus), qui ont bien voulu, après examen de la méthode proposée à leurs laboratoires, lui faire part de diverses remarques.

Ce travail se situe au surplus dans la cadre de l'activité de la **Commission d'Analyse Chimique des Minerais et Ferroalliages** de **l'Association Française de Normalisation**, activité qui a déjà abouti à la publication de plusieurs normes françaises concernant ces produits technologiques et qui se poursuit actuellement.

RÉSUMÉ

On décrit une adaptation de la méthode de dosage du manganèse dans les produits sidérurgiques, par oxydation persulfurique au stade heptavalent en présence d'ions argent, à la détermination du manganèse dans les ferro-et silico-manganèses,

---

* cf. Norme française AFNor A 06-203.

** cf. Bibliographie et description de ces méthodes[5].

Bibliographie p. 365.

et dans les minerais. La technique institutée fait usage, comme stabilisant de l'acide permanganique, de l'acide métaphosphorique, lequel permet d'oxyder et de titrer des quantités suffisamment notables de manganèse, pour que le procédé puisse s'appliquer à l'analyse des produits technologiques envisagés.

SUMMARY

The determination of manganese in iron goods by oxidation to the heptavalent state with persulphuric acid in the presence if silver ions, has been adapted to the determination of manganese in ferro- and silico-manganeses and in minerals. The technique adopted makes use of metaphosphoric acid as the stabilizing agent for permanganic acid, which permits oxidation and titration of such quantities of manganese that the procedure can be applied to the analysis of technological products.

ZUSAMMENFASSUNG

Die klassische Bestimmungsmethode von Mangan in Eisenwaren durch Oxydation zu Mn^{+7} mit Hilfe von Perschwefelsäure in Gegenwart von Silberionen, wurde zur Bestimmung von Mangan in Ferro- und Silicomanganen und in Erzen abgeändert. Zur Stabilisierung der Permangansäure wird Metaphosphorsäure verwendet, welche genügend grosse Mengen Mangan zu oxydieren und zu titrieren erlaubt, sodass das Verfahren zur Analyse der vorgesehenen technologischen Produkte verwendet werden kann.

BIBLIOGRAPHIE

[1] A. Travers, *Bull. soc. chim. France*, 57 (1925) 247, 256; *Compt. rend.*, 182 (1926) 972, 1088.
[2] R. Lang et K. Kurz, *Z. anal. Chem.*, 85 (1931) 181; 86 (1931) 288; *Ann. chim.*, 6 (1926) 56.
[3] M. Jean, *Précis d'Analyse Chimique des Aciers et des Fontes*. Dunod, Paris 1949.

Recu le 21 janvier 1950

THE ANALYSIS OF COPPER REFINERY SLIMES

by

R. S. YOUNG

Rhodesia Copper Refineries Limited, Nkana (Northern Rhodesia)

In the electrolytic refining of copper, substantial quantities of anode mud or slimes are produced. Since these slimes contain nearly all the silver, gold, platinum metals, selenium, and tellurium in the incoming copper, together with a high copper content, their economic importance to refineries is considerable.

In addition to the above constituents and to organic matter derived from electrolyte addition agents, slimes contain varying quantities of most of the following elements: arsenic, antimony, bismuth, lead, nickel, cobalt, zinc, iron, silicon, sulphur, aluminium, calcium, magnesium, tin, manganese, molybdenum.

Table I shows the range of constituents which may be encountered in copper refinery slimes. These data have been compiled from an early A.I.M.E. volume „*Copper Metallurgy*"[1], NEWTON AND WILSON[3], SCHLOEN AND ELKIN[4] and from the author's own experience with refinery slimes.

The heterogeneity of this material, its complex and varying composition, and the degree of precision required in such a valuable product, combine to make the analysis of copper refinery slimes one of the most difficult in the whole field of metallurgy.

The collection and preparation of a representative slimes sample is laborious, but without it the most painstaking analytical work is valueless. When taking a slimes sample, one must be sure that a sufficient number of auger or similar samples are obtained that the composite is truly representative of the quantity of material being sampled. Drying should be carried out as rapidly as possible at a temperature not exceeding 105° C. As a general rule the preparation of the sample involves passing it through a 100-mesh screen, mixing thoroughly, and taking a representative portion for the laboratory. Most refinery slimes after drying, and perhaps passage through a small jaw crusher to break up lumps, can be readily reduced in a pulverizer or hammer mill to pass a 100-mesh screen. If coarser particles of metallic copper are still present after this treatment, they must be weighed and a portion from this fraction added to any sample of the -100 mesh material taken for analysis in the ratio of weight of metallics to

TABLE I

RANGE OF CONSTITUENTS OF COPPER REFINERY SLIMES

	%
Cu	16—67
Au	0.04—2.5
Ag	4.1—17.4
As	0.12—5.63
Sb	0.06—8.34
Bi	tr.—0.8
Pb	0.91—23.77
Se	1.5—28.42
Te	0.8—6.14
Ni	0.04—45.21
Co	tr.—0.09
Zn	tr.—0.04
Sn	tr.—7.00
Pt metals	tr.—1.5
Fe	0.09—1.42
SiO_2	0.18—9.72
S	1.82—11.83
Al_2O_3	tr.—1.03
CaO	0.19—0.55
MgO	tr.—0.52
Mn	tr.—0.2
Mo	tr.—0.1

weight of the -100 mesh slime. After very thorough rolling and mixing, the -100 mesh sample may be reduced by conventional means of riffling or coning and quartering to a size suitable for the laboratory.

As a general rule, for slimes it is preferable to take a large initial weight of sample for analysis, and to aliquot from a suitable volume. Ten grams dissolved in acids, followed if necessary by fusion of an insoluble residue, and made up to one litre, from which a 100-ml aliquot is taken, is usually better than weighing out a 1-g sample directly. Even with very careful sample preparation, the fact that some of the constituents are present in the metallic state with varying specific gravities and particle sizes, indicates the advantage of the use of aliquots from large samples, wherever possible, rather than direct weighing of the usual 0.5 or 1-g samples. Another advantage, of course,is that many determinations can be carried out on aliquots of the same 10-gram sample without further weighing.

The procedures to be followed will obviously depend on whether one or more elements are to be determined on the same sample. For instance, if As, Se, etc. are not required, these troublesome elements can be eliminated by several initial evaporations with HCl in the presence of a reducing agent like $Na_2S_2O_3$ followed by collection in a ferric hydroxide precipitate. The procedures outlined below are general ones, assuming the presence of all likely constituents in slimes, and are based on our experience with a variety of these refinery products.

Copper

Copper may be present in slimes in quantities varying from about 16 to 67 %, but is usually around 40-45 %. It is found as sulphate, oxide, sulphide, or metallic copper. An accurate and rapid determination of copper in most slimes is difficult, since the quantity present indicates that the electrolytic procedure is advisable, but the presence of Ag, Au, Pt metals, As, Sb, Bi, Se, and Te necessitates the removal of these prior to electrolysis.

1. *Electrolytic procedure*

Weigh out 1-2 grams, or preferably a 10-gram sample from which aliquots may later be taken. Dissolve in HCl, boil vigorously, and evaporate on the hot plate to dryness. Take up in dilute HCl, allow to settle several hours, filter, and wash thoroughly with hot 1 % HCl and finally with hot water. If large quantities of AgCl are precipitated it is advisable to dissolve the precipitate off the paper into another beaker with NH_4OH, and re-precipitate with HCl to set free any occluded copper from the silver chloride precipitate. To the filtrate add several grams of $Na_2S_2O_3$, and evaporate to dryness. Add 50-75 ml HCl and several grams of $Na_2S_2O_3$ and boil down a second time to dryness to eliminate the greater part of As, Sb, Se, and Te present.

Now add 10 ml HNO_3, 10 ml 1 : 1 H_2SO_4, and evaporate to dryness to destroy organic matter from electrolytic addition agents. It may be necessary to add a few crystals of potassium chlorate, more HNO_3 and evaporate a second time to destroy organic matter. Cool, add water, and boil. If a precipitate of $PbSO_4$, SiO_2, etc. is visible at this stage, filter and wash thoroughly with hot water. Copper is now in solution as sulfate, free of Ag, Au, Pt metals, Pb, and most of the As, Sb, Se, Te. Traces of mercury derived from starting sheets will also be removed as chloride.

The remainder of any As, Sb, Bi, Se, and Te, together with Sn if present, are now removed from copper with a ferric hydroxide precipitate. Since slimes contain little iron, it is usually necessary to add a copper-free ferric salt in quantity equal to 10-15 times the combined As, Sb, Bi, Se, Te, and Sn. Since the previous vigorous boiling with HCl in the presence of a reducing agent has eliminated a large part of the As, Sb, Se, and Te, the iron addition required is not great. Add a few drops of HNO_3, or a few ml H_2O_2 and boil to oxidize the iron already present in the solution. Precipitate the iron with NH_4OH and add a slight excess. Boil, filter on Whatman No. 531 paper, and wash several times with hot dilute $(NH_4)_2SO_4$ or NH_4NO_3. Transfer the ferric hydroxide precipitate back to the original beaker, dissolve in 1 : 1 H_2SO_4, and re-precipitate with NH_4OH, adding an excess. Boil, filter, wash thoroughly with hot dilute NH_4NO_3 or $(NH_4)_2SO_4$. For slimes in which large quantities of iron have been necessary to remove contaminants, a third re-precipitation is necessary to set free traces of copper from the ferric hydroxide precipitate. The sensitivity of the blue copper ammonia complex may be utilized to determine when all the copper has been liberated from ferric hydroxide separations. Evaporate the large bulk of filtrate on a hot plate to convenient volume for electrolysis, acidify with 1 : 1 H_2SO_4 and add 5 ml excess, and add 2-3 ml HNO_3. Electrolyze in the usual manner on a rapid electrolysis apparatus for 30-45 minutes at 1-1.5 amperes until deposition is complete.

Molybdenum is not adsorbed by ferric hydroxide but it does not interfere in copper electrolyses unless it is present to an extent of 10 % of the copper. The copper deposit should be the usual salmon pink color, and if a dark-colored plating is obtained, the elimination of impurities was not complete. The solution after electrolysis may be conveniently used for the determination of Ni, Co, etc.

This procedure, although lengthy, is capable of giving excellent results. Interfering elements in copper electrolysis are eliminated, and the advantages of the electrolytic procedure for determining large quantities of copper and giving a solution in which many other elements may be readily determined, are utilized.

2. *Iodometric procedure*

For a less accurate procedure the volumetric iodine-thiosulphate titration may be employed, especially where the slimes contain less than 30 % copper.

A. Dissolve a 2-10 gram sample in HCl and evaporate to dryness. Take up in dilute HCl, allow to stand several hours, filter off the silver, and wash thoroughly with 1 % HCl. To the filtrate add $Na_2S_2O_3$, additional HCl, and evaporate to dryness. Where large quantities of selenium and tellurium are present, add more HCl and $Na_2S_2O_3$, and again boil vigorously to a low volume and finally to dryness. Add HNO_3 and potassium chlorate and take to a low volume to destroy organic matter. Add 10 ml 1 : 1 H_2SO_4 and evaporate to dryness. Adjust the acid concentration to 5-10 %, make up to a convenient volume and take out an aliquot equivalent to 0.25 g sample. Pass in a stream of H_2S until all copper and accompanying Group 2 elements are precipitated. Filter and wash with acidulated H_2S water.

Place the precipitate in a porcelain crucible, dry, ignite carefully at 700-725° C to volatilize selenium without fusing copper oxide to the glaze of the crucible, which occurs around 900° C. Dissolve the copper oxide in HNO_3, transfer to beakers, and boil to expel nitrous fumes. Add 5 ml bromine water and boil. Add NH_4OH to slight excess, boil, cool, add 5 ml 80 % KI. Titrate with standard $Na_2S_2O_3$ solution having a value of 1 ml = 0.0025 g Cu until the dark brown color turns to a straw yellow, add 5 ml of 0.5 % starch solution and continue the titration from the blue to the yellowish-white end point.

This procedure is applicable in the presence of almost all elements except molybdenum. If the latter is found in the slimes sample this long iodide titration gives rise to variable results or a recurring endpoint. In addition, ignition of sulphides of molybdenum and copper, even at low temperature, leads to fusion with the glaze of porcelain crucibles. Molybdenum can be separated from copper by treating with NaOH, or NaOH and H_2S, and filtering. Copper is in the precipitate, while molybdenum passes to the filtrate. Alternatively, the short iodide procedure may be employed, wherein the ionization of ferric iron is prevented by the addition of sodium, potassium, or ammonium fluoride. In this case large quantities of molybdenum are without interference in the iodide titration. Apparently the addition of the fluoride produces a complex in which hexavalent molybdenum is undissociated.

B. Since selenium and tellurium are the chief interfering elements in the iodometric determination of copper in a slimes sample, they may be removed together by passing in SO_2 to a hydrochloric acid 0.25 g aliquot solution of the sample containing 28-40 % HCl by volume. Filter off Se, Te, Ag, and wash with dilute HCl. Boil out all SO_2 from the filtrate, adjust acidity to 5-10 % HCl by volume, and pass in H_2S to precipitate copper. Continue as outlined above.

By this modification, selenium and tellurium are removed at the outset and the other Group 2 elements are without interference in the long iodide procedure, except of course molybdenum. We have found that gold and the platinum metals do not interfere in the long iodide method in quantities up to 10 % of the copper present, and their presence in quantities higher than this in slimes will be extremely unlikely.

Silver

Silver is easily determined in refinery slimes by the gravimetric procedure, weighing as AgCl. Take a 2-10 gram sample, depending on the silver content of the slime, add 75 ml HNO_3 and 5 g $KClO_3$ dissolved in a minimum quantity of water. Heat slowly and finally evaporate to a small volume. Cool, dilute to 450 ml, add 10 ml HCl, and allow to settle 4 hours out of the light. Test for completeness of precipitation by adding a few more drops of HCl. Filter through Whatman No. 42 paper and wash well with 2 % HNO_3. Dissolve AgCl through the paper into a clean beaker with hot 1 : 1 NH_4OH and wash well with hot 1 % NH_4OH. Allow the filtrate to cool, filter if not clear, and make acid with HNO_3, adding 1 % excess. Precipitate silver by the addition of HCl in the usual manner. Filter on a weighed Gooch, washing well with 0.1 % HCl and finally several times with hot water. Dry in oven at 110° C to constant weight and weigh as AgCl.

$$AgCl \times 0.7527 = Ag.$$

References p. 385.

These two precipitations will set free occluded copper, selenium, and other impurities which might contaminate the final AgCl precipitate. This procedure takes cognizance of the fact that some of the silver in slimes may be present initially as chloride, if a little chloride has been added to the electrolyte to accelerate anode corrosion or precipitate antimony and silver.

Gold

Gold is best determined in most slimes by a combination wet and drv assay. Since the weight of sample must be far smaller than employed in ores, concentrates, or blister copper, it is again necessary to emphasize the importance of a properly-prepared sample in all slimes analyses. Weigh out 0.5 to 2 assay tons, depending on the gold content, into 2-litre beakers. Add 20 ml of a solution containing approximately 43 g/litre $Hg(NO_3)_2.H_2O$ or 37 g/litre $HgSO_4$, and let stand one hour. The purpose of this is to hasten the solution of the copper by forming a galvanic couple. Add 75 ml water and 100–150 ml H_2SO_4. Take down to strong fumes on the hot plate.

Cool, take up in water, and wash sides and coyer of beaker. Bring to a boil and add sufficient salt solution containing 50 g NaCl per litre to precipitate all the silver. Boil 5 minutes, fill beaker to 1 litre with water, and allow to settle overnight. Test for completeness of precipitation of silver by adding a few more ml of NaCl solution.

Filter through Whatman No. 40 paper using paper pulp, and wash with hot water. Clean out beaker well with paper and transfer paper and residue to folded lead foil in a 3-inch scorifier. Burn the paper off carefully in front of the muffle. Add 30 g test lead, 1 g borax, 0.5 g silica, and scorify to a half-inch ring, leaving a lead button of about 25 g.

Pour, clean, hammer, and place in a No. 8 cupel. Cupel at approximately 850-900° C, clean the bead well, flatten out, and anneal. Part the gold-silver bead in a porcelain cup, first with 1 : 6 HNO_3 and then with 1 : 1 HNO_3. Since slimes almost invariably contain much more silver than gold, there is no need to add silver for correct parting. Wash three times by decantation with hot water, dry, and anneal. Weigh the gold bead.

In the presence of platinum metals it is advisable to dissolve the gold bead in 4 HCl : 1 HNO_3 in a covered cup at a low heat. Filter into a 100 ml beaker through a 9 cm Whatman No. 40 paper and evaporate carefully to a syrup. Add dilute HCl and evaporate again, repeating this operation twice to eliminate all HNO_3. Take up the sample with 1 ml HCl and water, and precipitate the gold with sodium nitrite. Filter through Whatman No. 40 paper using pulp, and wash thoroughly. Wipe out the inside of the beaker with a filter paper and add this to the filter.

Place filter paper and contents in lead foil and add silver to the extent of 3-4 times the weight of the gold. Dry, char the paper, and scorify in a small scorifier at a temperature of 1000° C. Cupel in a No. 6 cupel, clean the bead well, flatten, and anneal. Part in a porcelain cup first with 1 : 6 HNO_3, then with 1 : 1 HNO_3. Wash three times by decantation with hot water, dry, and anneal. Weigh on the assay balance as metallic gold.

Platinum metals

Weigh out 0.5 to 5 assay tons, depending on the content of platinum metals, into 2-litre beakers and dissolve as given above under gold. Palladium, unlike the other platinum metals and gold, is nearly all dissolved by boiling concentrated H_2SO_4, and the precipitate of Au, Pt metals, and AgCl formed after addition of a chloride to the sulphuric acid solution of the sample, does not contain the palladium. The latter is determined on the filtrate.

The precipitate of Au, AgCl, and Pt is transferred to a folded lead foil in a 2-inch scorifier, scorified and cupelled, as described under Gold.

Place the bead in a 50 ml beaker, add H_2SO_4 and take to fumes of SO_3. The residue from this parting contains all the Au and Pt metals except Pd, while Ag and Pd dissolve. Determine the small quantity of Pd present by adjusting the solution to about 3 % acid and precipitating palladium with an aqueous 0.1 % solution of dimethylglyoxime. Filter off any palladium dimethylglyoxime present in a micro Gooch crucible, dry at 110° C, and weigh. Add this weight of palladium to that found in the original filtrate as described below.

Adjust the acidity of the original filtrate, after removing the residue of AgCl, Au, and Pt, to 3 % and precipitate palladium as described above. Owing to the high copper content and the presence of Se, Ni, etc. in this solution, it is necessary to dissolve the first precipitate of palladium dimethylglyoxime in aqua regia, evaporate to dryness once or twice with HCl to eliminate most of the HNO_3 and re-precipitate with dimethylglyoxime. Add a slight excess of 1 % dimethylglyoxime in 2 % HCl, 0.1 g of palladium requiring 0.22 g of solid dimethylglyoxime. Set aside for an hour or two and collect the orange yellow precipitate on a small Gooch. Wash with 1 % HCl and finally with hot water. Dry at 110° C to constant weight. Weight of precipitate × 0.3167 = Pd.

The residue of Au and Pt from the sulphuric acid parting above is transferred to a small glazed porcelain cup, dried, ignited, and weighed. Gold is separated, after aqua regia treatment and evaporating to dryness with HCl, with $NaNO_2$ as given under gold. The balance is Pt metals, except Pd. If Pt alone is desired it may be determined on the filtrate from the gold after precipitation of the latter by $NaNO_2$. Evaporate to a syrupy consistency several times with HCl to eliminate all HNO_3, and precipitate platinum with NH_4Cl in the following manner. Cool, add 10 ml water, a few drops of HCl, and about 2 g NH_4Cl. Stir well, add 10 ml of alcohol, and allow to stand overnight. Filter on a small Gooch crucible, washing with dilute NH_4Cl + alcohol. Dry at a temperature not exceeding 100° C, cool in a desiccator, and weigh as ammonium chloroplatinate.

$$(NH_4)_2[Pt\,Cl_6] \times 0.4397 = Pt$$

Iridium precipitates with platinum on treatment with NH_4Cl.

As a general rule, in slimes the platinum metals are either expressed as totals, or Pd and Pt are given separately. In the latter case "Pt" may mean Pt and Ir, or the Pt metals except Pd. Only in the slimes of the copper and nickel refineries of the International Nickel Company of Canada do the remaining platinum metals occur in sufficient quantities to bother about differentiating them.

Selenium and Tellurium

Selenium and tellurium, like Cu, Ag, Au, and the Pt metals, are valuable constituents of refinery slimes, and their determination consequently is of great importance. Weigh out 0.5–5 g portions, depending on the content of Se and Te, and dissolve in HNO_3 with the addition of a little $KClO_3$. Evaporate to dryness at a low temperature, on a water bath or a low-heat hotplate. Moisten twice with 1 : 1 HCl and evaporate to dryness both times on the water bath.

Take up in 1 : 1 HCl and filter off AgCl, SiO_2, etc., wash, and adjust the HCl concentration of the filtrate to 28-40 % by volume. If a large quantity of AgCl was initially present, dissolve it in NH_4OH and re-precipitate with HCl to set free any occluded Se and Te.

Pass a stream of SO_2 into the HCl solution of 28-40 % concentration to precipitate all Se and Te. The latter elements are precipitated quantitatively by SO_2 in HCl of this concentration. Set aside for several hours, filter and wash thoroughly on a Whatman No. 40 paper with pulp. The filtrate may be saved for the determination of other elements wherein a solution free of Se and Te is desired.

The precipitate is dissolved off the filter paper with hot dilute HNO_3 and the paper washed thoroughly. Selenium and tellurium dissolve, while gold and occluded Pt metals remain on the paper. Evaporate to dryness, moisten twice with 1 : 1 HCl. Adjust the acid concentration to 90 % HCl by volume, and pass in SO_2 to precipitate all the selenium. Filter on a weighed Gooch and wash with HCl and finally with cold water. Retain the filtrate and washings for Te. Dry at 110° C for 1-2 hours and weigh as red elemental selenium. As a check, ignite at 700° C and reweigh. The difference in weights should be the volatilized selenium.

Adjust the acidity of the filtrate from the selenium precipitate to 25-30 % HCl by volume, and pass in a stream of SO_2 to saturation. Add 10-30 ml of 15 % hydrazine hydrochloride and allow to stand several hours in a warm place. Filter off on a tared Gooch crucible, washing with dilute HCl and finally with hot water and alcohol. Wash tellurium rapidly as it oxidizes more readily when moist than selenium. Dry at 110° C for 1-2 hours and weigh as elemental tellurium.

For low quantities of Se and Te it may be easier to collect the combined elements along with As, Sb, Bi, etc. in a ferric hydroxide precipitation after initial solution in HNO_3. For larger quantities the voluminous iron precipitate required, 10-15 times the weight of the combined As, Sb, Bi, Se, Te present, makes filtration and washing tedious. A double iron precipitation will give Se and Te, together with As, Sb, etc., free of copper. This precipitate may be dissolved in HCl, treated with SO_2 in HCl of 28-40% concentration, and Se and Te separated as given above.

Where large quantities of lead are present in the slimes it is advisable to remove this initially by precipitation as sulphate, after evaporating to dryness with HCl. Dissolve the sample in water and a minimum quantity of H_2SO_4, boil, filter off $PbSO_4$, and wash thoroughly. Proceed with the precipitation of Se and Te by SO_2 treatment in HCl solutions. Another procedure which may be employed in certain slimes where high concentrations of lead are present is to collect As, Sb, Bi, Se, Te, Pb in a ferric hydroxide separation with excess ammonia, dissolve the precipitate in HCl and pass in H_2S for a prolonged period to separate all the Group 2 elements from Fe, Al, etc. Filter and wash, and dissolve As, Sb, Se, and Te in ammonium sulphide away from Bi, Pb, and the remaining Cu. Proceed with the determination of Se and Te by precipitation with SO_2.

Nickel

Nickel is most conveniently determined in slimes on the solution remaining after a copper electrolysis. For small quantities of nickel a dimethylglyoxime precipitation is made and the nickel dimethylglyoxime filtered off and weighed on a Gooch crucible. With large amounts of nickel it is better to determine it electrolytically. In this case the de-copperized solution is evaporated to fumes of sulphuric acid to remove nitric acid, cooled, made ammoniacal, any iron and aluminium filtered off, dissolved in H_2SO_4, re-precipitated to set free occluded nickel, and the nickel is finally electrolyzed in ammoniacal sulphate solution.

1. *Small quantities of nickel*

To the sample from which copper has been removed by electrolysis or H_2S, and which does not contain more than 0.05 g Ni, add a little HNO_3 or H_2O_2, and boil thoroughly to transform any iron present to the ferric state. Add 5-10 ml of a 25 % tartaric or citric acid solution to prevent the precipitation of the hydroxides of Fe, Al, etc. when the solution is made ammoniacal. A further 5-10 ml of a 10 % solution of NH_4Cl is required to keep Zn and Mn in solution. In the absence of the above elements, of course, tartaric acid and NH_4Cl can be omitted. Make the solution faintly ammoniacal and if it does not remain perfectly clear, re-acidify with HCl and add more tartaric acid. If on again making ammoniacal it is still not clear, filter through a Whatman No. 42 paper.

Add sufficient 1 % alcoholic solution of dimethylglyoxime to precipitate all the nickel. Allow to stand in a warm place for several hours, filter on a Gooch crucible and wash with hot water. Retain the filtrate for cobalt. Dry the precipitate at 110° C for 1-2 hours, cool, and weigh. Weight of nickel dimethylglyoxime × 0.2032 = Ni.

If palladium is present in the slimes in significant quantities it should be removed with H_2S prior to the nickel precipitation. When doing nickel on a solution from a copper electrolysis the palladium will be undissolved initially along with Au and the Pt metals, and removed with these and AgCl before the copper determination. If copper is removed by H_2S, the palladium will likewise be removed.

2. *Large quantities of nickel*

For quantities of nickel larger than 0.05 g the voluminous precipitate of nickel dimethylglyoxime becomes too bulky for a Gooch crucible, and electrolysis is the most satisfactory procedure. If cobalt is present in negligible quantities, or if it is permissible for plant purposes to calculate cobalt as nickel, follow the procedure A.

A. Take the de-copperized solution from a copper electrolysis and evaporate to fumes of SO_3 to get rid of all HNO_3. If copper has been removed with H_2S, boil out the latter, oxidize with a little HNO_3, add 10 ml 1 : 1 H_2SO_4 and evaporate to fumes of SO_3. In both cases all interfering Group 2 elements will be removed.

Neutralize with NH_4OH and add about 5 ml excess. The small quantities of iron and aluminium present in slimes can be removed by filtering through a Whatman No. 531 paper, dissolving the precipitate in H_2SO_4, and re-precipitating with an excess of ammonia to set free the occluded nickel in the hydroxides of Fe and Al. Add about 40 ml excess NH_4OH and electrolyze at 2 amperes on a rotating cabinet for about 30-45 minutes until deposition if complete. Weigh as nickel + cobalt.

B. Where nickel alone is desired, probably the most convenient procedure is to precipitate it with dimethylglyoxime from a solution free of copper and other Group 2 elements, holding up the iron and aluminium with tartrate or citrate. Filter on a large Whatman No. 40 paper, wash several times with hot water. Retain the filtrate for cobalt. Transfer the precipitate to the original beaker and dissolve all the precipitate off the paper with hot dilute HNO_3, catching it in the original beaker. Add more HNO_3 if necessary, to dissolve the precipitate, add 10 ml 1 : 1 H_2SO_4 and take to strong fumes of SO_3. Cool, neutralize with NH_4OH, adding 40 ml excess, and electrolyze nickel as described under A. This is a handy procedure for isolating even up to 0.25 g Ni in the presence of Co, Fe, Al, etc. and finally determining nickel electrolytically.

Cobalt

Cobalt is usually a very minor constituent of copper refinery slimes, since most of the cobalt is slagged off in smelting operations and never reaches the refinery.

1. *Nitroso-R-salt*

The small quantities occurring may be determined accurately with nitroso-R-salt after removal of copper and all other Group 2 elements, and nickel[6]. Usually cobalt is determined in the de-copperized solution after a copper electrolysis, on the solution obtained after removal of copper with H_2S, or on the solution after a nickel precipitation with dimethylglyoxime.

To the solution free of copper, and automatically of other Group 2 elements as well, add dimethylglyoxime to precipitate all the nickel. If Fe, Al, etc. are present they will be held up with tartaric or citric acids as usual. Filter as given under nickel and retain the filtrate for cobalt. Evaporate to a low volume, add 10 ml 1 : 1 H_2SO_4, 10 ml HNO_3, 10 ml HCl and evaporate to strong fumes of SO_3. It may be necessary to add more HNO_3, a little $KClO_3$, and evaporate again to destroy all organic matter. Continue heating until only a small quantity of H_2SO_4 remains.

Cool, dilute to about 25 ml with water and boil to solutions of salts. Cool and carefully neutralize with 20 % NaOH to a point where the solution becomes a deep wine red. If there is little or no iron present add 2 drops phenolphthalein and take to the first faint pink. Immediately add 2 ml Spekker acid, followed by 10 ml nitroso-R-salt solution and 10 ml sodium acetate solution. Bring to a vigorous boil, add 5 ml HNO_3, and then boil for at least 1 minute and not more than 2 minutes. Cool and dilute with water to 100 ml. Measure the intensity of color in a photoelectric colorimeter and read the concentration of cobalt from a graph prepared by carrying through a series of standards with the same procedure as given above.

Cobalt sulphate standard. Dissolve 0.2385 g $CoSO_4.7H_2O$ in water and make up to 1 litre. One ml = 0.05 mg Co. Check the cobalt value by electrolyzing an aliquot.

Nitroso-R-salt. Dissolve 1 g in water and make up to 500 ml.

Spekker acid. Mix 150 ml H_3PO_4 and 150 ml H_2SO_4, and make up to 1 litre.

Sodium acetate. Dissolve 500 g $NaC_2H_3O_2.3H_2O$ in water and make up to 1 litre.

2. *Ammonium Thiocyanate*

There may be many cases where the ammonium thiocyanate colorimetric procedure is advantageous for cobalt in slimes[6]. To a 1-2 g sample, or aliquot, add HCl, HNO_3, and evaporate to dryness. Dissolve the samples in approximately 25 ml water, and add exactly 1 ml HCl for every 50 ml of subsequent dilution of the sample. Boil, cool, and wash out into appropriate measuring cylinders or graduated flasks. The amount of dilution of the samples depends on the amount of cobalt present. For instance, for percentages of Co from 0.01 to 0.20 take a 2 g sample, dilute to 50 ml, and take a 5 ml aliquot.

Measure out 5 ml of sodium thiosulphate solution, 3 ml of sodium phosphate.

2 ml ammonium acetate, and 10 ml of ammonium thiocyanate solution. Add with vigorous agitation 5 ml aliquot of the sample. The pH should now be 3.5-4.0, and the concentration of NH_4CNS 26 %.

Transfer to a separatory funnel, add 10 ml of the amyl alcohol-ether mixture, and shake well. Run off the lower aqueous layer, and discard. Transfer the blue solution of the cobalt complex to the cell of a photoelectric colorimeter and determine the concentration from a graph prepared with standards treated in a similar manner.

Ammonium thiocyanate.	Dissolve 600 g NH_4CNS in 1 litre of water.
Sodium phosphate.	Dissolve 83.3 g of $Na_3PO_4.12H_2O$ in 1 litre of water.
Sodium thiosulphate.	Dissolve 200 g $Na_2S_2O_3.5H_2O$ in 1 litre of water.
Ammonium acetate.	Dissolve 700 g of $NH_4C_2H_3O_2$ in 1 litre of water.
Amyl alcohol-ether.	Mix 3 parts by volume of amyl alcohol with 1 part of ethyl ether.

Lead

Lead is always found in varying quantities in copper refinery slimes and can be most readily determined gravimetrically as sulphate[2, 5]. To a 1-5 g sample, depending on the lead content, add HNO_3, HCl, and 10 ml 1 : 1 H_2SO_4. Take to strong fumes of SO_3. Cool, add 100 ml of water for every 0.1 g of lead present. Boil, filter off the $PbSO_4$ and SiO_2 on Whatman No. 42 paper and wash thoroughly with 3 % H_2SO_4.

Dissolve the lead sulphate off the paper by a number of washes with concentrated ammonium acetate solution. Evaporate the acetate solution to low volume, add HNO_3 and a large excess of H_2SO_4 and evaporate to strong fumes of SO_3. Cool, add 100 ml water for each 0.1 g lead, and filter through a previously weighed Gooch crucible. Wash thoroughly with 3 % H_2SO_4 and finally with several small hot water washes. Dry and ignite at 500° C. Cool and weigh as $PbSO_4$. $PbSO_4 \times 0.6833 = Pb$.

Sulphur

Sulphur may be present in slimes as water-soluble sulphate like copper sulphate, water-insoluble sulphate such as lead sulphate, or as a sulphide.

To a 1-2 g sample add bromine and nitric acid in the cold and allow to stand 10 minutes. Evaporate at a low heat and moisten twice with HCl to dehydrate silica. Take up in 50 ml water and 5 ml HCl, boil, filter off the AgCl, SiO_2, etc. Although the initial treatment with Br, HNO_3, and HCl should pass all sulphur into the filtrate, if it is suspected that any acid-insoluble sulphate is present with the residue, boil the latter with Na_2CO_3 to transpose the sulphur. Filter and add this filtrate containing Na_2SO_4 to the previous filtrate after the removal of AgCl, SiO_2, etc.

Dilute the filtrate to 300 ml, boil 5 minutes, and add sufficient 10 % $BaCl_2$ solution to precipitate all the sulphur, usually 10 ml being ample for slimes. Allow to settle for 2 hours, filter through Whatman No. 40 paper, using pulp. Wash thoroughly with hot 1 % HCl and then with hot water.

Since large quantities of copper are present in the solution from which sulphur was precipitated, the best practice is to decant the liquid through the filter paper first, wash the barium sulphate precipitate several times by decantation in the beaker with hot 1 % HCl and wash the filter paper with hot 1 % HCl and then with hot water thoroughly before transferring the barium sulphate to the paper. In this way occlusion of copper is negligible.

Transfer the paper and precipitate to a fireclay crucible, dry and ignite in a muffle for 30 minutes at a bright red heat. Cool, brush the contents onto the balance pan, and weigh. $BaSO_4 \times 0.1373 = S$.

Silica

Dissolve 2-5 g sample in HNO_3 and HCl, and when all organic matter has been oxidized, add 20-50 ml of 70 % perchloric acid and evaporate to dense fumes. Fume for 10 minutes, cool, add water, boil, filter through Whatman No. 40 paper with pulp, and wash thoroughly with hot water. For very accurate work retain the filtrate and evaporate to fumes again, filtering, and adding this small amount of silicon to the previous precipitate. Ignite both papers in a platinum crucible, cool, and weigh. Add 10 ml HF, 2 drops 1 : 1 H_2SO_4, and evaporate carefully to dryness. Place in the muffle and gradually increase the temperature to a bright red heat, cool, and re-weigh. The difference in weights represents SiO_2.

Iron

Iron is nearly always low in slimes, and the volumetric dichromate procedure is the most satisfactory[2, 5].

Dissolve a 1-5 g sample in HCl and evaporate several times to eliminate as much Se and Te as possible. Add HNO_3, 10 ml 1 : 1 H_2SO_4, and take to strong fumes of SO_3. Cool, dilute with water, add sufficient HCl to precipitate silver, and filter off $PbSO_4$, AgCl, SiO_2, etc., washing thoroughly with hot water. Make ammoniacal and add 10 ml excess. Boil, filter through Whatman No. 531 paper, and wash with hot water. Transfer the precipitate of Fe, Al, etc. back to the original beaker, dissolve in HCl, make ammoniacal, boil, filter through the same paper, and wash thoroughly with hot water. The filtrate contains all the copper, nickel, and cobalt; the precipitate contains, besides Fe and Al, those quantities of As, Sb, Bi, Se, Te which are collected and retained by the quantity of iron and aluminum present.

Dissolve the precipitate off the paper with dilute HCl, washing thoroughly, and adjust the acidity to 5-10% HCl by volume. Pass in a stream of H_2S to precipitate Group 2 elements, filter, and wash with acidulated H_2S water. Boil out the H_2S, oxidize with HNO_3 or H_2O_2, make ammoniacal, and filter off the precipitated ferric hydroxide. One precipitation will suffice here.

Dissolve in HCl, heat to boiling, add stannous chloride carefully from a buret until the yellow color is just discharged. Cool in running water, add 10 ml saturated mercuric chloride, 15 ml sulphuric-phosphoric mixture, and 3 drops diphenylamine. Titrate with standard $K_2Cr_2O_7$ to the violet-blue endpoint.

This procedure of getting rid of the large quantity of Cu with ammonia, followed by H_2S precipitation for the remaining Group 2 elements, is the most satisfactory for iron in slimes.

Aluminium, Calcium, and Magnesium

These elements occur in small quantities in slimes and are probably derived chiefly from dust gradually accumulating in the cells, together with traces from refractories, mould washes, etc. around the anode furnaces. They are nearly always determined on the same sample.

Weigh out 1-5 g depending on the anticipated content of Al, Ca, and Mg, dissolve in HCl and boil down vigorously several times to eliminate as much As, Se, and Te as possible. Add HNO_3, 10 ml 1 : 1 H_2SO_4, and evaporate carefully to dryness. Cool, dilute with water, add sufficient HCl to precipitate all the silver and dissolve Al, Ca, Mg, etc. Filter off the $PbSO_4$, AgCl, SiO_2, and wash thoroughly with hot water.

Make ammoniacal and add a slight excess. Boil, filter through Whatman No. 531 paper, and wash with hot water. Retain the filtrate. Transfer the precipitate of Fe and Al hydroxides to the original beaker, dissolve in HCl, make ammoniacal, boil, and filter through the original paper into the original filtrate, washing thoroughly with hot water. Retain the filtrates for Ca and Mg.

Dissolve off the precipitated hydroxides from the paper with dilute HCl, adjust to an acidity of 5-10 % by volume, and pass in a rapid stream of H_2S to precipitate all Group 2 elements. Filter and wash with acidulated H_2S water. Discard the precipitate and boil the filtrate to expel all H_2S. Oxidize with HNO_3 or H_2O_2, boil, make slightly ammoniacal, boil, filter, and wash thoroughly with hot water.

Transfer the precipitate of Fe and Al to a weighed platinum crucible, dry, ignite, and weigh as $Fe_2O_3 + Al_2O_3$. Subtract the weight of the Fe_2O_3, obtained from a separate determination of iron, and express the balance as Al_2O_3. In slimes the quantity of other elements, such as Ti, which are weighed as R_2O_3, is very small and can be neglected in nearly all cases.

The filtrate from the precipitation of Fe and Al contains Ca and Mg, together with Cu, Mo, Ni, Co, Zn, Mn, etc., and those quantities of As, Sb, Bi, Se, Te, not collected by the iron and aluminium hydroxides in the previous separation. If most of the As, Se, and Te have been eliminated initially with HCl evaporations, and the content of Sb and Bi is low, the easiest way to eliminate copper is by electrolysis. Evaporate the filtrate, after adding 10 ml 1 : 1 H_2SO_4, to fumes of SO_3, cool, add 2 ml HNO_3, boil, cool, and remove copper by electrolysis. Evaporate the solution to fumes of SO_3 to eliminate HNO_3. Where nickel is low, add HCl, make ammoniacal, precipitate all remaining Group 3 elements by passing in H_2S, filter, and wash. Calcium and magnesium are in the filtrate, free of all interfering elements. Where nickel is high, to avoid the disagreeable filtration of a large quantity of this sulphide and its re-precipitation to set free occluded Ca and Mg, it is often preferable to remove it by electrolysis. In this case disregard any slight turbidity in the sulphate solution before or during electrolysis, and clear with HCl after electrolysis. Remove the very small quantity of other Group 3 elements with $(NH_4)_2S$ in the usual manner.

To the solution, free of Groups 1, 2, and 3, add ammonia in slight excess and 10 ml of saturated ammonium oxalate solution. Boil several minutes and allow to settle overnight. Filter through Whatman No. 40 paper and wash with hot 1 % ammonium oxalate solution and finally very thoroughly with hot water. Retain the filtrate for magnesium.

Transfer the bulk of the precipitate from the funnel to the original beaker and then place the latter under the funnel. Pour 50 ml of hot 25 % H_2SO_4 through the paper in several small washes, and then wash thoroughly with hot water. Heat the filtrate to about 60° C and titrate immediately with standard $KMnO_4$ to the first permanent pink. Now add the filter paper containing the last traces of the precipitate of calcium oxalate to the titrated solution, together with a final washing of the funnel, and complete the titration to the first permanent pink.

$$1 \text{ ml } 0.1\ N\ KMnO_4 = 0.0028 \text{ g CaO}.$$

Evaporate the filtrate and washings from the calcium oxalate filtration to a low volume, cautiously add 50-75 ml HNO_3, and take to dryness. If necessary, add more HNO_3, and evaporate again to get rid of nearly all ammonium salts. Dilute to 200 ml and add 10 ml of a 10 % solution of diammonium phosphate. Add NH_4OH until the solution is ammoniacal, and then 10 % excess. The solution should be stirred vigorously to promote the formation of the precipitate. Allow to settle overnight, filter on Whatman No. 40 paper and wash thoroughly with 5 % NH_4OH.

Transfer to a platinum crucible, dry, ignite very slowly to avoid any reduction of the phosphate with consequent injury to the crucible. Finally ignite for 30 minutes at 1000° C, cool in a desiccator and weigh as $Mg_2P_2O_7$.

$$Mg_2P_2O_7 \times 0.3621 = MgO.$$

Arsenic

The most satisfactory procedure for arsenic in slimes is its distillation as arsenious chloride from HCl at a low temperature, followed by iodometric titration[2, 5].

Dissolve 1-10 g sample in nitric acid and potassium chlorate, add 10 ml 1 : 1 H_2SO_4 and evaporate to strong fumes of SO_3 to eliminate all HNO_3. Add about 200 ml of HCl and transfer to a 500 ml distillation flask fitted with a thermometer and an outlet tube attached to a vertical condenser, the lower end of which dips into a beaker containing cold water.

Add 15 g ferrous sulphate and distil at a temperature of the vapor not exceeding 108° C until 100 ml of distillate have been collected. Retain the contents of the flask for the determination of antimony.

Wash down the condenser and add a few drops of methyl orange to the distillate in the beaker. Add NH_4OH until the indicator turns yellow, then add HCl until it just turns red. Cool in ice water and add 5-10 g $NaHCO_3$. Add 10 ml starch solution and titrate with a standard iodine solution to a deep blue. Subtract the blank obtained by carrying through a distillation on acid and reagents and titrating with the iodine solution.

$$1 \text{ ml } 0.1\ N \text{ iodine solution} = 0.00375 \text{ g As.}$$

Antimony

Transfer the contents of the distillation flask into a beaker after the volatilization of arsenic as trichloride, adjust the acidity to 5-10 % HCl and pass in a rapid stream of H_2S to precipitate Sb, along with Cu, Bi, Se, Te, Sn, Pb, Mo, from iron and other elements of succeeding groups. This precipitate will usually be voluminous and it may be necessary to dissolve in HNO_3, add H_2SO_4, take to fumes of SO_3 to eliminate HNO_3, and re-precipitate the sulphides to remove occluded Fe, Mn, etc. Dissolve the sulphides of Sb, Sn, Se, Te in a solution of sodium sulphide containing 15 ml 20 % NaOH and 10 g Na_2S crystals, and filter. Cu, Bi, Pb, etc. are left as a precipitate. Boil out all H_2S on the hot plate after acidifying with HCl.

Adjust the acidity to 28-40 % HCl and remove Se and Te with SO_2 as described under selenium and tellurium. Filter and wash. Boil out all SO_2 from the filtrate. Adjust the acid concentrations to 10 ml HCl and 10 ml H_2SO_4 per 100 ml. Cool to around 10° C and titrate with standard $KMnO_4$ solution until a faint pink tint persists for 5 seconds upon stirring. One ml of 0.00855 N $KMnO_4$ = 0.0005 g Sb.

Save the solution for the determination of tin.

Tin

Boil the sample solution after the titration for antimony. Transfer to a flask closed by a rubber stopper containing a glass tube extending on the outside to the bottom of the flask. Boil gently, and seal the end of the glass tube with a hot solution of $NaHCO_3$ in a 250 ml beaker.

Remove the flask from the hot plate, cool to below 15° C, and titrate with a 0.1 *N* iodine solution, using starch as indicator. It is preferable to exclude air during the titration by inserting the tip of the buret through a small hole in the stopper of the flask, which is kept corked until the addition of the standard iodine solution.

Standardize the iodine solution against a standard tin concentrate or alloy which has been carried through all the steps of the procedure. One ml of 0.1 *N* iodine = 0.005935 g Sn. The method outlined above is of general application, but in the presence of molybdenum it will be necessary to remove it by an ammonia precipitation. Tin is precipitated and can be filtered off, whereas molybdenum passes through into the filtrate.

Bismuth

In most copper refinery slimes bismuth occurs to an extent to make the oxychloride determination the most satisfactory.

Weigh out 1-10 g and dissolve in HNO_3 and HCl. Evaporate to dryness and moisten twice with HCl. Take up in dilute HCl, filter off SiO_2 and AgCl. Adjust the acidity to 5-10 % HCl and precipitate all Group 2 elements with H_2S. Boil and filter. Digest the sulphides with $(NH_4)_2S$ and filter off As, Sb, Sn, Se, Te, Mo from Cu, Bi, Pb, etc. Dissolve the latter in HNO_3 and make ammoniacal. Add an excess of $(NH_4)_2CO_3$, heat to boiling, filter, wash, dissolve the precipitate in hot dilute HCl. It is advisable to add a little iron to aid in the collection of bismuth in the ammonium hydroxide-carbonate separation.

Cautiously add to the acid solution in a volume of around 300 ml NH_4OH drop by drop until all the acid has been neutralized and a faint opalescence appears. Now add 1-3 ml of 1 : 4 HCl, stir, and allow the BiOCl to settle an hour on the steam bath. Filter hot through a weighed Gooch crucible, wash by decantation twice with hot water, and wash into the Gooch. Dry at 105° C, and weigh as BiOCl.

$BiOCl \times 0.8024 = Bi$.

Manganese

Manganese may occur in small quantities in a few refinery slimes, and is best determined with sodium bismuthate.

Decompose a 1-10 g sample with HCl and evaporate to a low volume several times in the presence of $Na_2S_2O_3$ to eliminate most of the As, Se, Te. Add HNO_3, 10 ml 1 : 1 H_2SO_4, and evaporate to strong fumes of SO_3. Filter off $PbSO_4$ and SiO_2. Adjust the acidity to 5-10 % H_2SO_4 by volume, and gas with H_2S to remove all Group 2 elements. Filter and wash. With the large quantity of copper present it is usually necessary to dissolve the heavy sulphide precipitate in HNO_3, add H_2SO_4, fume to drive off HNO_3, and re-precipitate the sulphides to set free any occluded manganese.

Boil out all H_2S from the filtrate, make ammoniacal, filter off Fe and Al, and remove Ni and Co by electrolysis. If large quantities of Fe and Al are present, dissolve in H_2SO_4, make ammoniacal, and re-filter to set free occluded manganese.

After removal of Ni and Co, manganese is in ammoniacal sulphate solution free of interfering elements. Boil out excess ammonia, acidify with HNO_3, boil, and cool. To the cool solution containing 15-20 ml HNO_3 or 5-10 ml H_2SO_4 per 100 ml, add an excess of sodium bismuthate at least 25 times as much as the weight of manganese present. Stir vigorously and if all or nearly all the bismuthate added should dissolve, add more immediately. Let the solution stand 1 minute and add 50 ml of a 3 % HNO_3 solution free of nitrous acid.

Filter without delay through a purified asbestos pad in a Gooch crucible. Wash the filter 4-5 times with the 3 % HNO_3 solution until the last runnings are colourless. Add 2 ml H_3PO_4 to the filtrate and stir. Add from a buret standard ferrous sulphate solution until the pink color is discharged, and 1-2 ml excess. Back titrate this excess with standard $KMnO_4$ solution until one drop gives a distinguishable pink end point. Titrate the blank to the same end point with $KMnO_4$, as a check on reagents used.

$$1 \text{ ml } 0.03\, N\, KMnO_4 = 0.0003296 \text{ g Mn}$$

Molybdenum

Small quantities of molybdenum may be occasionally found in copper refinery slimes, and are most satisfactorily determined by precipitation with α-benzoin oxime.

Weigh out a 2-10 g sample, dissolve in HCl, filter off the platinum metals and AgCl. To the filtrate add HNO_3, 10 ml 1 : 1 H_2SO_4, and evaporate to strong fumes of SO_3. Filter off $PbSO_4$, SiO_2, etc. and wash thoroughly with hot 1 % H_2SO_4 To be sure all molybdenum is in the hexavalent state add sufficient 0.1 N $KMnO_4$ to give a permanent pink color to the solution.

Cool to a temperature of 10° C and slowly add with stirring, 10 ml of a solution of 2 g α-benzoin oxime in 100 ml of alcohol and 5 ml extra for each 0.01 g Mo present. Continue to stir the solution, add just enough bromine water to tint the solution a pale yellow and then add a few ml of the benzoin oxime reagent. Allow the beaker and contents to remain in the cooling bath 10-15 minutes with occasional stirring, add a little paper pulp, and filter through a Whatman No. 40 paper. Wash the precipitate with 200 ml of a cold freshly-prepared solution containing 25-50 ml α-benzoin oxime solution and 10 ml H_2SO_4 per litre. If sufficient reagent has been employed the filtrate will deposit needle-like crystals.

Transfer the paper and precipitate to a beaker, dissolve in HNO_3 and HCl, add 10 ml 1 : 1 H_2SO_4 and evaporate to fumes of SO_3. It may be necessary to add more HNO_3 and a little $KClO_3$, and re-fume with H_2SO_4 to completely destroy the paper. Repeat the precipitation of molybdenum with α-bezoin oxime as given above.

Transfer the paper and precipitate to a weighed platinum crucible and cautiously dry. Char, and ignite in a muffle at 500-525° C to constant weight. If the MoO_3 contains no impurities except tungsten it should dissolve completely in warm dilute NH_4OH. Treat the ignited residue with 5 ml NH_4OH, digest, and filter through a small paper. Wash well with 1 % NH_4OH. Ignite the paper and contents in the original crucible, cool, and weigh. The difference in weight represents the MoO_3 present.

This method is satisfactory for molybdenum in the presence of every metal in slimes. Palladium is removed initially and other elements do not interfere in the α-benzoin oxime procedure if a re-precipitation is made to set free occluded traces of copper, etc.

Zinc

Small quantities of zinc are found in some copper refinery slimes and can best be determined by precipitating zinc as sulphide in dilute H_2SO_4 and titrating with ferrocyanide[2, 5].

To the solution of the sample, after determination of copper by electrolysis, add H_2SO_4 if necessary to 10 % by volume, and pass a rapid stream of H_2S to precipitate any Group 2 elements remaining. It is convenient to carry out the zinc determination on a combined sample from several 1-2 g portions used for copper by electrolysis. Filter and wash thoroughly.

Boil out all H_2S from the filtrate and adjust with NaOH to the neutral point with methyl red. Dilute so that the volume of the solution is at least 200 ml and contains not more than 0.1 g zinc per 100 ml. Adjust the acidity with 5 % H_2SO_4 so that the solution is as near 0.01 *N* as possible, i.e. 0.26 ml H_2SO_4 per litre or 1 ml of 5 % H_2SO_4 per 200 ml solution. Cool to room temperature and pass a stream of H_2S through the solution for 30 minutes. Allow to settle for 10 minutes, filter, and wash with cold water. Transfer precipitate to the original beaker with HCl, neutralize with NH_4OH, and add 3 ml excess HCl. Dilute to 200 ml, heat to boiling, and titrate as directed below.

Add 0.3 ml of ferrous sulphate solution. Pour about one quarter of the sample solution into a 200 ml beaker and run the standard potassium ferrocyanide solution, while stirring, into the remaining portion to an excess. Add all excepting 1-2 ml of the solution in the 200 ml beaker and continue the addition of standard $K_4[Fe(CN)_6]$ until the end point is passed by a few drops. Add the remainder of the solution in the 200 ml beaker and wash out with water. Continue the titration 1-2 drops at a time until the end point is reached. The change of color from blue to pea green at the end point is very sharp. It can be best observed by looking down through the solution and not from the side.

Ferrous sulphate solution. Dissolve 1.25 g of $FeSO_4.7H_2O$ in water, add 3 ml HCl, and dilute to 250 ml.

Potassium ferrocyanide solution. Dissolve 21.6 g $K_4[Fe(CN)_6].3H_2O$ and 0.25 g potassium ferricyanide in 1 litre of water. 1 ml = 0.005 g Zn.

Standardize by titrating against 0.3 g pure zinc carried through all steps of the operation outlined above.

SUMMARY

Procedures are outlined for the analysis of aluminium, antimony, arsenic, bismuth, calcium, cobalt, copper, gold, iron, lead, magnesium, manganese, molybdenum, nickel, platinum metals, selenium, silicon, silver, sulphur, tellurium, tin, and zinc in copper refinery slimes. The determination of these constituents in such complex material is difficult, and a description of proven procedures may be of value to analytical chemists in many related fields.

RÉSUMÉ

L'auteur propose plusieurs méthodes pour le dosage de: aluminium, antimoine, argent, arsenic, bismuth, calcium, cobalt, cuivre, étain, fer, magnésium, manganèse, molybdène, nickel, or, métaux de la mine de platine, plomb, sélénium, silicium, soufre, tellure, et zinc dans les schlamms de cuivre.

Le dosage de ces éléments, dans le cas particulier, est difficile et la description de ces méthodes peut être très utile aux chimistes analystes, dans divers domaines.

ZUSAMMENFASSUNG

Einige Methoden zur Bestimmung der folgenden Elemente in Kupferschlammen werden vorgeschlagen: Aluminium, Antimon, Arsen, Blei, Calcium, Eisen, Gold, Kobalt, Kupfer, Magnesium, Mangan, Molybdän, Nickel, Platinmetalle, Schwefel, Selen, Silber, Silicium, Tellur, Wismuth, Zink, und Zinn.

Die Bestimmung dieser Elemente in so komplexem Material ist schwierig und eine Beschreibung erprobter Methoden kann dem, in verwandten Gebieten arbeitenden analytischen Chemiker nützlich sein.

REFERENCES

[1] A.I.M.E. Transactions 106, *Copper Metallurgy*, Am. Inst. Min. Met. Eng., New York 1933.

[2] W. F. Hillebrand and G. E. F. Lundell, *Applied Inorganic Analysis*. J. Wiley and Sons, New York 1929.

[3] J. Newton and C. L. Wilson, *Metallurgy of Copper*. J. Wiley and Sons, New York 1942.

[4] J. H. Schloen and E. M. Elkin, *Treatment of Electrolytic Copper Refinery Slimes*. *J. Metals*, 188 (1950) 764.

[5] W. W. Scott and N. H. Furman, *Standard Methods of Chemical Analysis*. D. Van Nostrand Co., New York 1939.

[6] R. S. Young, *Cobalt*. Reinhold Publishing Co., New York 1948.

Received December 26th 1949

DETERMINATION OF SULFUR AS BARIUM SULFATE IN THE PRESENCE OF FERRIC IRON

by

OSCAR MILNER AND WALLACE M. McNABB
Department of Chemistry and Chemical Engineering, University of Pennsylvania, Philadelphia, Penna (U.S.A.)

Considerable interest still exists in the determination of sulfur as barium sulfate in the presence of iron. The most recent work is that of WALDBAUER, ROLF, AND FREDIANI[4], who carried out a spectrographic study of the coprecipitation of the fourth period elements with barium sulfate. They state that the contamination of the precipitate with iron may possibly be due to the formation of a complex ion containing iron in the form of "ferric sulfuric acid."

KUSTER AND THIEL[3] precipitated the iron as ferric hydroxide, then precipitated the sulfate as barium sulfate in the ammoniacal solution, and dissolved the ferric hydroxide with hydrochloric acid prior to filtering the barium sulfate. BRADDOCK-ROGERS[1] applied this method, with some modifications, to the determination of sulfur in pyrite. Good results are reported in the presence of small amounts of iron.

The object of this investigation was to find the best conditions to eliminate the coprecipitation of ferric iron in the precipitation of sulfur as barium sulfate by the method of KUSTER AND THIEL[3]. In order to give the method a fair test it was necessary to carry out the precipitations in solutions as free as possible of foreign ions.

All chemicals were C.P. reagent grade.

EXPERIMENTAL

Standard solutions of sulfuric acid of approximately the desired strength were prepared and analyzed according to the method of HILLEBRAND AND LUNDELL[2]. Four determinations carried out by the procedure recommended by KUSTER AND THIEL[3] gave an average percentage error of -0.73. The precipitates were found to be contaminated with iron.

A number of analyses were made according to the method of BRADDOCK-ROGERS[1]. A relatively complete separation of iron was obtained when present in quantities less than 50 mg; however, the results for sulfur were slightly high,

References p. 388.

apparently because of the occlusion of barium chloride. Therefore, the strength of the barium chloride was reduced from 10 to 5 per cent, and the solution added more slowly. The amount of ferric hydroxide retained in the precipitate of barium sulfate decreased with a decrease in the rate of addition of the barium chloride, The optimum rate was found to be 1 to 1.5 ml per minute. It was noted that if the ammoniacal solution was boiled, the coagulated ferric hydroxide would not dissolve completely upon subsequent acidification. Care was exercised to keep the solution just below the boiling point while adding the barium chloride.

The effect of allowing the barium sulfate to crystallize in the ammoniacal solution before adding the acid was investigated to determine whether contamination could be decreased. The precipitate under these conditions became almost brick-red in color, whereas immediate addition of the acid gave a light pink precipitate which was easily purified by washing with a 1 per cent hydrochloric acid solution after decantation, permitted a decreased number of final washings, thus minimizing the loss of barium sulfate through solubility.

PROCEDURE

Solutions of sulfuric acid and ferric chloride were transferred to a 400-ml beaker and diluted to a volume of 200 ml with distilled water. To this were added 5 ml of ammonium hydroxide (specific gravity 0.90) and the solution was heated almost to boiling. A 5-ml excess of warm 5 per cent barium chloride solution was added dropwise at the rate of 1 to 1.5 ml per minute to the warm solution with continuous stirring. The solution was neutralized with concentrated hydrochloric acid and an excess of 1 per cent by volume added. After heating and stirring until the ferric hydroxide had completely dissolved, the beaker was placed on a steam bath for 3 hours. The solution was allowed to cool to room temperature and carefully, without disturbing the precipitate, decanted through a No. 42 or No. 44 Whatman filter paper. The paper was washed with acidulated hot water (2 ml of concentrated hydrochloric acid to 1 litre of distilled water) until 10 ml gave a negative test for iron with thiocyanate. Placing the beaker obliquely across the top of a beaker of the same size was found to facilitate the decantation. The precipitate remaining in the beaker was moistened with 1 ml of concentrated hydrochloric acid. The sides of the beaker were washed down with 5 ml of hot water and the beaker was placed on the steam bath for several minutes. The solution was diluted with boiling water and digested on a hot plate for 20 to 30 minutes, the volume being kept at about 100 ml.

The solution was allowed to cool to room temperature and filtered through the original paper. The precipitate was washed four times with 5-ml portions of acidulated hot water and finally washed free of chlorides. The paper containing the precipitate was charred and burned the usual way, the barium sulfate ignited at 750° to 800° C and weighed.

References p. 388.

DISCUSSION

A procedure is recommended for the determination of sulfur as barium sulfate in the presence of ferric iron which has been tested up to a concentration of 200 mg of iron. Twenty-five determinations, carried out with concentrations of 100 to 300 mg of sulfuric acid in the presence of 20 to 200 mg of iron, gave a maximum deviation of +0.39 to -0.33 in percentage error. The ignited barium sulfates were white, and colorimetric determinations of iron from the decomposed precipitates showed no more than 0.1 to 0.3 mg in any case. Iron present in quantities greater than 200 mg gave contamination which could not be removed completely.

SUMMARY

A procedure is recommended for the determination of sulfur as bariumsulfate in the presence of ferric iron.

Iron present in quantities greater than 200 mg gives contamination.

RÉSUMÉ

Les auteurs décrivent une méthode, permettant de doser le soufre à l'état de sulfate de baryum, en présence d'ions ferriques.

Le fer (III) gène en quantités supérieures à 200 mg.

ZUSAMMENFASSUNG

Eine Methode zur Bestimmung von Schwefel als $BaSO_4$ in Gegenwart von Fe (III)-Ionen wurde beschrieben.

Dreiwertiges Eisen stört in Mengen von mehr als 200 mg.

REFERENCES

[1] K. Braddock-Rogers, *Action of Air-Carbon Tetrachloride Vapor Mixtures on Certain Natural and Artificial Sulfides and on Selenides and a Telluride.* Dissertation, University of Pennsylvania, 1928.

[2] Hillebrand and Lundell, "*Applied Inorganic Analysis*". John Wiley & Sons, New York 1929, p. 578.

[3] Kuster and Thiel, *Z. anorg. Chem.*, 22 (1900) 424.

[4] Waldbauer, Rolf, and Frediani, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 13 (1941) 888.

Received January 13th 1950

A METHOD FOR THE MICRODETERMINATION OF CADMIUM

by

S. D. SILVER, T. W. KETHELY, AND H. A. KRIETE

Bio-Analytical Branch, Medical Division, Army Chemical Center, Maryland (U.S.A.)

In the course of work with solutions of cadmium salts, uncontaminated by the presence of other metals, where speed in analysis was essential, a rapid, reliable method for the determination of cadmium was developed. This was accomplished by a potentiometric titration with sodium sulfide solution in which the platinum-tungsten bimetallic electrode was used. The potentiometric titration of cadmium with sulfide had been previously reported with other electrode systems. PINKHOF[3] used a mercury-mercuric sulfide electrode. HILTNER AND GRUNDMANN[1, 2] reported the use of a silver iodide-silver sulfide electrode for this purpose. However, the necessity of preparing these electrodes is eliminated by the selection of a bimetallic electrode. The use of the platinum-tungsten electrode of WILLARD AND FENWICK[4] has not been described for the titration of cadmium with sulfide.

EXPERIMENTAL

Principle

When a solution of a cadmium salt is titrated with sulfide in an acid medium a change in EMF of about 300 millivolts can be observed with the platinum-tungsten electrode, as shown in Fig. 1. When the solution to be examined contains less than about 150 mmg/ml of cadmium the precipitate is colloidal. However, with higher concentrations of cadmium the precipitate has a tendency to deposit out on the electrodes, causing an indistinct end point and eventually contaminating them beyond further use until cleaned. This trouble can be eliminated by the use of a protective colloid to hold the cadmium sulfide in suspension.

Method

Reagents

Sodium sulfide solution, approximately 0.01 *N*, prepared by dissolving about 0.6 g of $Na_2S.9H_2O$, Reagent Grade, in 250 ml of water, and kept under a layer of mineral oil.

Sulfuric acid (strong), the concentrated acid diluted 1 : 1 with water.

Sulfuric acid (weak), 0.1 N.

Sodium hydroxide (strong), 10 % in water.

Sodium hydroxide (weak), 0.1 N.

Sodium alginate solution, prepared by dissolving 100 g $(NH_4)_2SO_4$ in 500 ml of water and adding a 500 ml of a 1 % aqueous solution of Kelgin*.

Indicator, Clark & Lubs bromophenol red or bromocresol purple.

Standard cadmium solution, containing about 0.5 mg/ml in 10 % sulfuric acid, prepared by weighing out an exact amount of pure metallic cadmium and dissolving it in a little concentrated hydrochloric acid by heating, then making up to volume with 10 % sulfuric acid.

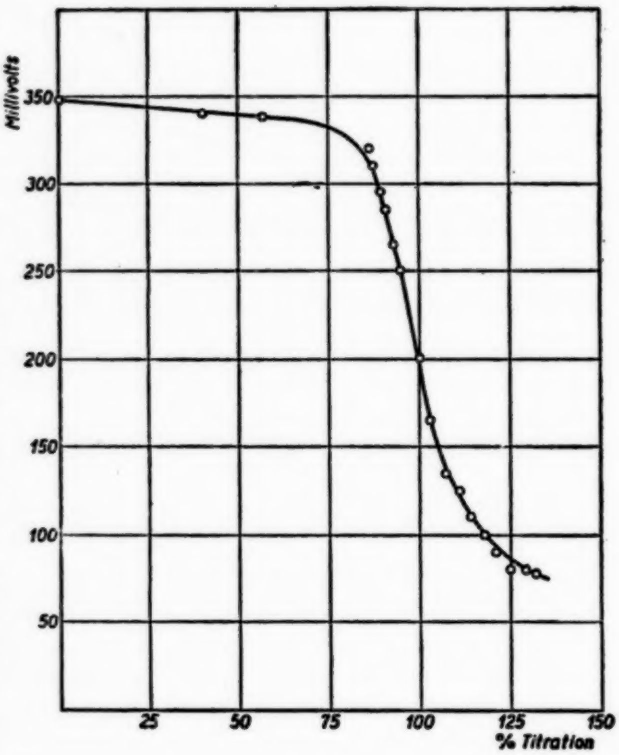


Fig. 1. Change in EMF in platinum-tungsten electrode when 75 ml of $6 \cdot 10^{-4}$ N Cd^{+2} are titrated with 0.02 N Na_2S at pH6

Apparatus

Titrations were carried out by the use of a Fisher Electrometric Titrimeter, Senior Model (Fisher-Eimer & Amend Cat. No. 9-312). The combination stirrer-platinum-tungsten electrode supplied with the titrimeter was used. A 5 ml burette calibrated in 0.01 ml was substituted for the one of larger capacity which came with the apparatus.

Standardization

The sodium sulfide solution is standardized by the following procedure. Aliquots of the standard cadmium solution containing 0.1, 1.0 and 2.5 mg of cadmium are taken and to each 2 ml of the strong sulfuric acid are added. The solutions are neutralized to the indicator with the strong sodium hydroxide. The weak acid and alkali are used for adjustment if difficulty is met in obtaining the exact end point with the stronger solutions. Ten millilitres of the sodium alginate solution are added and the volume then made up to about 75 ml with distilled water. The electrodes are inserted into the solution and agitation started. About one minute is allowed for the electrodes to reach equilibrium before starting the titration. The indicating "eye" of the titrimeter is adjusted to the closed position. The sodium sulfide solution is then added dropwise from the burette. After the addition of a few drops, the "eye" will open about 30° and will not return to the closed position. Readjust the "eye" to zero and continue titrating until the "eye" snaps completely open on the addition of one drop, and remains open for 30 seconds. This is the end point. If the "eye" opens slowly, the electrodes are contaminated, and should be cleaned by scrubbing with fine sand paper, and immersing in ammoniacal hydrogen peroxide solution for a few minutes.

---

* Brand of sodium alginate manufactured by the Kelco Company, San Diego, California.

Blanks are determined on solutions undergoing the same treatment but containing no cadmium, and the blank value deducted from all cadmium titers.

From the results of titration the sodium sulfide solution strength is calculated in terms of mg Cd/mg Na_2S.

Unknown

To the sample in about 20 ml of water are added 2 ml of the strong sulfuric acid. The solution is neutralized, 10 ml of the sodium alginate solution are added, and the whole is then made up to about 75 ml with water and titrated with the sodium sulfide solution as in the standardization. From the number of millilitres of sodium sulfide solution needed and the previous standardization of the sodium sulfide solution the cadmium content of the sample can easily be calculated.

RESULTS

An example of the precision of the method for amounts of cadmium ranging from 0.1 mg to 5 mg is shown in Table I.

Protective Colloid

Materials tried for use as protective colloids included gelatin, gum arabic, tragacanth, agar, methyl cellulose and sodium alginate. Of these the latter was selected because it showed no undesirable side reactions or impurities and was effective in small concentrations in suspending the cadmium precipitate in the acid medium. The sodium alginate-ammonium sulfate solution does not keep indefinitely and should be freshly made up about once a week.

Stability of Sodium Sulfide Solution

The sodium sulfide solution loses strength if exposed to air due to loss of hydrogen sulfide and possible air oxidation. When protected by a layer of mineral oil no change in standardization could be detected over a period of five hours. It should be made up freshly every day and restandardized about every four to five hours.

References p. 392.

TABLE I

PRECISION OF CADIUM DETERMINATION

Cd taken mg	Cd found		Deviation
	mg	%	
0.100	0.099	99.0	—1.0
0.200	0.201	100.5	+0.5
0.300	0.309	103.0	+3.0
0.400	0.398	99.5	—0.5
0.500	0.512	102.4	+2.4
0.600	0.591	98.5	—1.5
0.700	0.685	97.9	—2.1
0.800	0.818	102.3	+2.3
0.900	0.888	98.7	—1.3
1.00	0.987	98.7	—1.3
1.50	1.53	102.0	+2.0
2.00	2.03	101.5	+1.5
2.50	2.50	100.0	0.0
3.00	3.00	100.0	0.0
3.50	3.50	100.0	0.0
4.00	4.00	100.0	0.0
4.50	4.47	99.3	—0.7
5.00	4.92	98.4	—1.6

Average deviation from the mean ± 1.21 %
Standard deviation ± 1.55 %

SUMMARY

In the absence of interfering metals, quantities of cadmium ranging from 0.1 to 5 mg can be determined within a standard deviation of ± 1.55% by an electrometric titration with sodium sulfide. A platinum-tungsten electrode is used. Sodium alginate is added to suspend the cadmium sulfide precipitate.

RÉSUMÉ

En l'absence d'ions pertubateurs, on peut doser, par titration électrométrique, à l'aide de sulfure de sodium, de 0.1 à 5 mg de cadmium avec une erreur de ± 1.55 %.

Pour cela on utilise une électrode de platine-tungstène. Le précipité de sulfure de cadmium est maintenu en suspension au moyen d'alginate de sodium.

ZUSAMMENFASSUNG

In Abwesenheit störender Ionen können Cadmiummengen von 0.1 bis 5 mg durch elektrometrische Titration mit Hilfe von Natriumsulfid mit einem Fehler von ± 1.55 % bestimmt werden.

Hierzu wird eine Platin-Wolfram-Elektrode verwendet. Der Cadmiumsulfid-Niederschlag wird durch Natriumalginat im Suspension gehalten.

REFERENCES

[1] W. Hiltner and W. Grundmann, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 218 (1934) 1.
[2] W. Hiltner and W. Grundmann, *Z. phys. Chem.*, A168 (1934) 291.
[3] J. Pinkhof, *Chem. Weekblad*, 16 (1919) 1163.
[4] H. H. Willard and F. Fenwick, *J. Am. Chem. Soc.*, 41 (1919) 1337.

Received February 13th, 1950

SUR LA THERMOGRAVIMÉTRIE DES PRÉCIPITÉS ANALYTIQUES
XXXIX — DOSAGE DE L'ARGENT *

par

MLLE YVETTE MARIN ET CLÉMENT DUVAL
Laboratoire de Chimie B, Sorbonne, Paris (France)

Les méthodes proposées pour le dosage pondéral de l'argent se classent de la façon suivante:
A. Pesée en argent: a) par électrolyse (à la cathode), b) par la solution ammoniacale de chlorure cuivreux, c) par l'acide hypophosphoreux, d) par les métaux comme le cadmium, l'aluminium, e) par l'hydroxylamine, f) par le formaldéhyde et l'ammoniaque, g) par la vitamine C;
B. Pesée en chlorure,
C. „ „ bromure,
D. „ „ iodure,
E. „ „ sulfure: a) par l'hydrogène sulfuré, b) par le thiosulfate;
F. „ „ sélénite,
G. „ „ arséniate d'argent et en arséniate d'argent-thallium,
H. „ „ cyanure,
I. „ „ thiocyanate,
J. „ „ chromate,
K. „ „ argento-iodure de cupri-propylènediamine,
L. „ „ argento-thiocyanate de cobalti-thiocyanato-diéthylènediamine.
M. „ „ oxalate,
N. „ „ complexe avec la rhodanine,
O. „ „ „ „ le thionalide.

Nous avons préparé tous ces corps et examiné leurs courbes de thermolyse, ce qui nous a conduits aux observations suivantes.

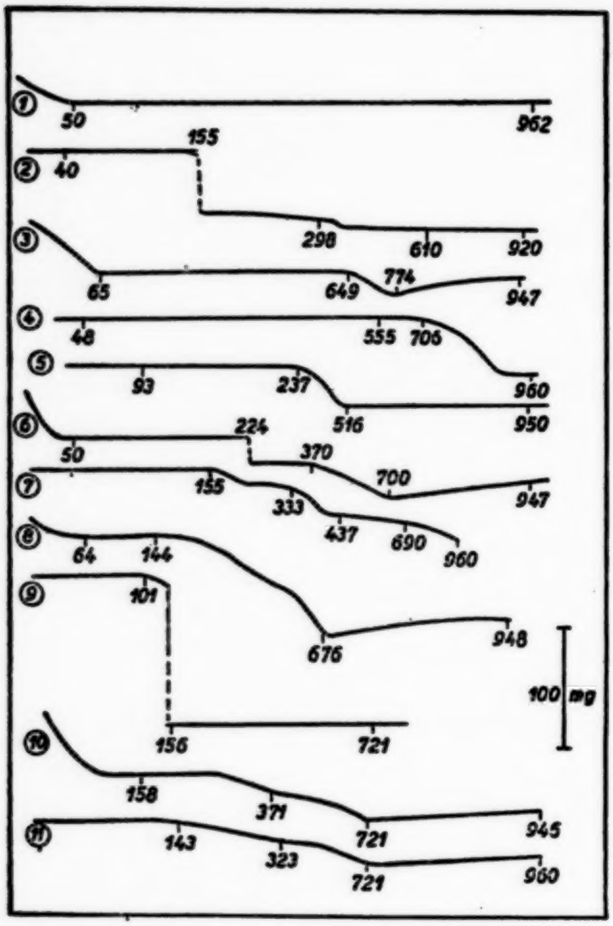
La séparation de l'argent en peroxyde de formule approximative Ag_2O_2 à l'anode, suivant L. SCHUCHT[9] ne nous paraît pas quantitative (95% près environ) et son exécution est malaisée; nous proposons de ne pas en tenir compte pour la gravimétrie de l'argent.

A. Pesée en argent

a. Par électrolyse. — L'argent métallique a été déposé d'une solution de nitrate d'argent, en milieu sulfurique et tartrique, dans l'intérieur d'un petit creuset de platine s'adaptant sur l'anneau de la thermobalance et jouant le rôle de cathode. Nous avons adopté les valeurs d'intensité et de voltage fixées par Friedrich et Rapoport[1]. Après lavage avec l'eau et l'alcool, le dépôt a été chauffé jusqu'à 950°; dès le départ rapide de l'alcool (Fig. 1), nous observons une droite horizontale (différence avec le cuivre et le cobalt). Il n'y a donc pas d'inconvénient à sécher la cathode chargée d'argent sur une flamme de gaz.

---

* Pour XXXVIII, voir T. DUPUIS ET C. DUVAL, *Anal. Chim. Acta*, 4 (1950) 262.



Courbes de thermolyse des dérivés de l'argent:
Fig. 1. Argent électrolytique;
Fig. 2. Argent par le formaldéhyde et l'ammoniaque;
Fig. 3. Sulfure;
Fig. 4. Sélénite;
Fig. 5. Cyanure;
Fig. 6. Thiocyanate;
Fig. 7. Argento-iodure de cupri-propylènediamine;
Fig. 8. Argentothiocyanate de cobalti-dithiocyanato-diéthylènediamine;
Fig. 9. Oxalate;
Fig. 10. Complexe avec la rhodanine;
Fig. 11. Complexe avec le thionalide.

Bibliographie p. 400.

b. Par la solution ammoniacale de chlorure cuivreux. — La solution d'azotate d'argent, saturée d'ammoniaque est traitée par la solution ammoniacale de chlorure cuivreux, suivant les données de Millon et Commaille[2]. L'enregistrement effectué jusqu'à 948° se ramène à une droite, comme dans le premier cas.

c. Par l'acide hypophosphoreux. — Le mode opératoire suivi est dû à Mawrow et Mollow[3]; l'argent réduit, après lavage avec l'alcool à 96%, donne un enregistrement se traduisant par une horizontale jusque vers 477°; après quoi, par fixation d'oxygène, nous observons un relèvement faible et progressif de la courbe qui se traduit, à 960°, par un gain de poids de 4 mg sur 109 mg. On peut donc dire que suivant son état de division, l'argent peut fixer l'oxygène de l'air même avant son point de fusion.

d. Par le cadmium. — L'argent métallique précipité par l'intermédiaire d'un bâtonnet de cadmium suivant la technique de CLASSEN[4] ne paraît pas pur; il retient quelque produit qui s'oxyde dès la température ordinaire. Le poids reste ensuite bien constant et théorique de 167° à 530°; après quoi, nous observons encore une montée lente et régulière comme dans le cas précédent. Le gain total est 5 mg sur 263 mg.

Par l'emploi d'une mince feuille d'aluminium, suivant les prescriptions de TARUGI[5], il se forme un dépôt d'argent impur également et qui prend du poids jusqu'à 232°; puis, à 423°, le poids redevient constant et égal au poids initial.

e. Par l'hydroxylamine. — Le traitement de l'azotate d'argent par l'hydroxylamine et la potasse, comme l'indique LAINER[6] fournit une sorte d'argent divisé qui est légèrement oxydable, moins nettement que dans le cas de l'acide hypophosphoreux, à partir de 600°. Le gain d'oxygène à 948° atteint au maximum 2 mg sur 201 mg.

f. Par le formaldéhyde et l'ammoniaque. — Lorsqu'on fait bouillir la solution d'azotate d'argent avec un grand excès de formaldéhyde et l'ammoniaque à 15%, il ne se forme pas un précipité d'argent et TARAN[7] propose de calciner à 450–500° pour obtenir un poids constant en argent métallique. La courbe tracée (Fig. 2) montre d'abord un palier très court, une descente lente de 40° à 160°, puis une destruction brusque à cette température; le poids constant pour l'argent est obtenu à partir de 500° et nous conseillons de sécher au-dessus de cette température.

Le corps précipité initial, de couleur grise, qui colle aux parois des vases de verre, a retenu notre attention. On sait que les groupements NH sont spécifiques pour la recherche de l'argent. Dans les conditions de l'expérience, une molécule d'ammoniaque s'est combinée à deux molécules de formaldéhyde, donnant la dihydroxyméthyl-amine $HOCH_2–NH–CH_2OH$; celle-ci, par substitution de l'argent à l'atome d'hydrogène central, conduit au précipité de poids moléculaire 184 soit $HOCH_2–NAg–CH_2OH$ dit argent réduit, que nous avons détruit par la chaleur.

g. Par la vitamine C. — Les propriétés réductrices de l'acide ascorbique ont été mises à profit par STATHIS[8] pour précipiter l'argent métallique. L'enregistrement obtenu nous permet de tirer les mêmes conclusions que dans le cas de la précipitation par l'acide hypophosphoreux. La droite tracée se relève lentement à partir de 624°; le gain d'oxygène à 882° atteint 3 mg sur 101 mg de métal.

B. Pesée en chlorure

Cette question est traitée dans l'article Halogènes. De 70° à 600°, on observe un palier rigoureusement horizontal qui convient pour le dosage automatique du chlore ou de l'argent.

Bibliographie p. 400.

C. *Pesée en bromure*

Cette question est également traitée dans l'article Halogènes. Le sel peut être pesé après séchage entre 70° et 946°. La droite correspondante convient pour le dosage automatique du brome ou de l'argent.

D. *Pesée en iodure*

Le sel peut être séché entre 60° et 900° sans modification de poids. La droite correspondante peut servir pour le dosage automatique de l'iode ou de l'argent.

E. *Pesée en sulfure*

a. Précipitation par l'hydrogène sulfuré. — Le précipité de sulfure a été fait suivant les recommandations de R. FRESENIUS[10] qui précise de sécher à 100°. Ce savant a tout à fait raison, mais, cette température n'est pas restrictive; en effet, la courbe enregistrée (Fig. 3) montre, après départ de l'eau de lavage, un palier horizontal s'étendant de 69° à 615° et correspondant à ce sulfure. A partir de là commence une transformation donnant naissance à un mélange d'argent métallique et de sulfate (sans rapport stoechiométrique simple) et avec minimum de poids à 774°. Le palier horizontal du sulfure peut servir au dosage automatique du métal.

b. Précipitation par le thiosulfate de sodium. — Après changements de couleur diverses, le thiosulfate donne avec l'azotate d'argent à doser, selon la méthode de FAKTOR[11], un précipité noir de sulfure d'argent à peu près sec dès 65°, complètement sec vers 129°; le sulfure se maintient alors inaltéré jusqu'à 649°; la courbe enregistrée est tout à fait identique à la précédente, mais, le domaine de pesée est compris entre 129° et 649°.

F. *Pesée en sélénite*

Suivant Y. NARUI[12], l'acide sélénieux précipite l'argent sous forme de sélénite SeO_3Ag_2, en milieu tamponné avec l'acétate de sodium (pH 4.3 à 10.2). La courbe inscrite (Fig. 4) relativement à ce sélénite d'argent commence par un palier sensiblement horizontal jusqu'à 690°; toutefois, un examen attentif révèle une légère oxydation en séléniate à la partie superficielle, entre 48° et 475°. Le gain de poids est voisin de 2 mg sur 136 mg et paraît trop considérable pour que l'on se serve de la méthode en dosage automatique. L'auteur proposait de sécher à 105°; nous conseillons de maintenir le précipité dans le dessicateur à vide au-dessous de 48°. La dissociation du sélénite d'argent commence à 690°; elle n'est pas encore achevée à 960°.

G. *Pesée en arséniate*

L'arséniate d'argent a été considéré dans le mémoire précédent relatif à

Bibliographie p. 400.

l'Arsenic. Il est impropre au dosage gravimétrique et fournit à l'enregistrement une droite lentement croissante.

Par contre, dans le même article, la courbe, ou plutôt la droite relative à l'arséniate d'argent-thallium AsO_4TlAg_2, s'étendant entre 20° et 846° se prête au dosage automatique de l'arsenic, de l'argent et du thallium.

H. Pesée en cyanure

Le cyanure d'argent précipité suivant la technique de FRESENIUS [9] qui recommande 100° pour température de séchage, conduit à une courbe de thermolyse très simple (Fig. 5). Le cyanure offre un palier bien horizontal s'étendant depuis la température ordinaire jusqu'à 237°, au moment où le cyanogène commence à se dégager; après un ressaut de la courbe à 425°, on arrive quantitativement à l'argent métallique dès 516°. Le palier horizontal relatif au cyanure peut être proposé pour le dosage automatique.

I. Pesée en thiocyanate

La précipitation du thiocyanate SCNAg effectuée suivant le mémoire de VAN NAME[13] qui recommande de sécher à 115°, nous a conduit à la courbe de la Figure 6. Celle-ci présente un palier horizontal depuis la température ordinaire jusqu'à 224°, se prêtant au dosage automatique de l'argent et correspondant bien à ce thiocyanate. Puis, entre deux molécules, part un atome-gramme de soufre brusquement. Le résidu est le sel double thiocyanate-cyanure d'argent SCNAg.CNAg que nous croyons nouveau et qui fournit un palier également horizontal entre 225° et 370°. Alors le cyanogène se dégage; il reste du sulfure SAg_2 et la fin de la courbe est identique à celle de la Figure 4, c'est-à-dire qu'elle indique l'apparition d'argent et de son sulfate.

J. Pesée en chromate

Cette question a déjà été traitée dans l'article Chrome[14]. Rappelons que le chromate d'argent conserve un poids constant de 92° à 812°, température à laquelle il commence à donner du chromite.

K. Pesée en argento-iodure de cupri-propylène diamine

La préparation du complexe de formule $[AgI_2]_2[Cu\ pn_2]$ réalisée en suivant le mode opératoire de G. ET P. SPACU[15] a donné un complexe se décomposant comme l'indique la courbe de la Figure 7. Il est stable jusqu'à 155° et il n'est donc pas nécessaire comme le proposent les auteurs de le sécher dans le dessicateur à vide. Ce palier convient naturellement au dosage automatique de l'argent. Après quoi, le complexe se détruit suivant un mécanisme que l'on devine compliqué et, à 960°, on arrive à un mélange d'argent et d'oxyde de cuivre.

Bibliographie p. 400.

L. Pesée en argentothiocyanate de cobalti-dithiocyanato-diéthylène-diamine

Ce complexe de formule $[Ag(SCN)_2][Co\ en_2\ (SCN)_2]$ a été réalisé suivant les données de P. Spacu[16], le réactif étant obtenu au laboratoire d'après le procédé de Groszmann et Schück[17]. Il présente sur la courbe de la Figure 8 un palier horizontal allant jusqu'à 144°, palier pouvant convenir au dosage automatique de l'argent mais non du cobalt; puis, la pyrolyse s'effectue suivant un mécanisme compliqué qui donne en fin de compte de l'argent métallique et de l'oxyde de cobalt CoO.

M. Pesée en oxalate

Le précipité d'oxalate d'argent $C_2O_4Ag_2$ formé d'après M. A. von Reis[18] est stable jusqu'à 101° en donnant un palier horizontal convenable pour le dosage automatique. L'oxalate se dépose et se filtre très bien. A 140°, il explose brusquement et, à partir de 156°, commence le palier relatif à l'argent métallique (Fig. 9).

N. Pesée en complexe avec la rhodanine

F. Feigl et J. Pollak[19] ont fourni les prescriptions relatives à l'obtention du précipité de formule $C_3H_2ONS_2Ag$, assez long à filtrer et qu'ils recommandent de sécher de 70 à 75° dans l'air sec. En fait, la courbe de la Figure 10 montre que ce complexe interne se maintient à peu près stable jusqu'à 158°, puis, il se décompose doucement en laissant à 600° un résidu d'argent métallique. Ce dernier s'oxyde alors lentement et se surcharge de 2 mg sur 100 mg.

O. Complexe avec le thionalide

Ce complexe a été recommandé par T. Kiba[20] qui le propose pour la séparation de l'argent en terminant ensuite par un dosage du chlorure. La courbe de thermolyse (Fig. 11) de ce complexe indique qu'il est stable jusqu'à 105° tout au plus et non jusqu'à 190° comme semble l'indiquer Umemera[21]. Le complexe perd ensuite du poids très lentement pour aboutir à un mélange d'argent et de sulfure d'argent vers 720°; ce sulfure se réoxyde alors en sulfate d'argent jusqu'à 960°.

Remerciements

M. Paul Rumpf, Maître de Recherches nous a apporté une aide appréciable dans l'interprétation de la formule du dérivé d'argent avec le formaldéhyde et l'ammoniaque. Notre excellent collègue, le Professeur G. Schwarzenbach de Zürich a préparé et distillé lui-même la propylènediamine nécessaire pour les expériences rapportées ci-dessus; à tous deux, nous adressons nos sincères remerciements.

Bibliographie p. 400.

TABLEAU RÉCAPITULATIF

Dans le tableau ci-dessous, on trouvera les différents réactifs de l'argent pour l'analyse pondérale, les formes de pesée, les limites de températures convenables pour l'obtention du poids constant. Les méthodes marquées d'un astérisque sont celles que nous proposons pour le dosage automatique de l'argent.

Réactif précipitant	Forme de pesée	Limites de température
Electrolyse	Ag	<950°
Chlorure cuivreux ammoniacal	Ag	<950°
Acide hypophosphoreux	Ag	<477°
Cadmium	Ag	167–530°
Aluminium	Ag	423–950°
Hydroxylamine	Ag	<600°
Formaldéhyde et Ammoniaque	Ag	>500°
Vitamine C	Ag	<624°
*Acide chlorhydrique	ClAg	70–600°
*Acide bromhydrique	BrAg	70–946°
*Acide iodhydrique	IAg	60–900°
*Hydrogène sulfuré	SAg_2	69–615°
*Thiosulfate de sodium	SAg_2	129–649°
Acide sélénieux	SeO_3Ag_2	<48°
Arséniate de sodium	AsO_4Ag_3	aucune
*Acétate de thallium + Arséniate	AsO_4TlAg_2	20–846°
*Cyanure de potassium	CNAg	>237°
*Thiocyanate de potassium	SCNAg	>224°
*Chromate de potassium	CrO_4Ag_2	92–812°
*Sulfate de cupri-propylènediamine	$[AgI_2]_2[Cu\ pn_2]$	<155°
*Thiocyanate de cobalti-thiocyanatodiéthylènediamine	$[Ag(SCN)_2][CoEn_2(SCN)_2]$	<144°
*Acide oxalique	$C_2O_4Ag_2$	<101°
Acide oxalique	Ag	>156°
Rhodanine	$C_3H_2ONS_2Ag$	<158°
Thionalide	$C_{12}H_{10}ONS\ Ag$	<105°

RÉSUMÉ

Les auteurs ont tracé la courbe de thermolyse des précipités servant à doser gravimétriquement l'argent et proposent 12 nouvelles méthodes de dosage automatique pour ce corps. Ils remarquent que l'argent métallique présente une aptitude à l'oxydation différente suivant le réactif d'obtention. Au sujet de la précipitation par le formaldéhyde et l'ammoniaque, ils mettent en évidence l'existence d'un dérivé de l'argent avec la dihydroxyméthyl-amine. Ils précisent le mécanisme de décomposition du cyanure et du thiocyanate d'argent, isolent enfin un sel double formé à molécules égales par ces deux sels.

SUMMARY

The thermolysis curves of the precipitates used for the gravimetric determination of silver have been drawn and 12 new automatic methods proposed. It is noted that the oxidativity of metallic silver varies with the reagent used in its preparation.

Bibliographie p. 400.

Concerning the precipitation by formaldehyde and ammonia, the existence is proved of a derivative of silver and dihydroxymethyl-amine. The mechanism of the decomposition of silver cyanide and thiocyanate is specified and a double salt is isolated which consists of one molecule of each of these salts.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Thermolysekurven der zur gravimetrischen Silberbestimmung dienenden Niederschläge wurden gezeichnet und 12 neue automatische Bestimmungsmethoden vorgeschlagen. Es wird betont, dass die Art der Oxydation von metallischem Silber von dem zu seiner Herstellung verwendeten Reagens abhängt. Was die Fällung mit Formaldehyd und Ammoniak betrifft, so wird hier die Existenz eines Derivates von Silber mit Dihydroxymethylamin aufgezeigt. Der Zersetzungsmechanismus des Silbercyanides und -rhodanates wird genauer beschrieben und ein Doppelsalz, bestehend aus je einem Molekül dieser beiden Salze, isoliert.

BIBLIOGRAPHIE

[1] A. Friedrich et S. Rapoport, *Mikrochem.*, 18 (1935) 227.
[2] E. Millon et A. Commaille, *Compt. rend.*, 56 (1863) 309.
[3] F. Mawrow et G. Mallow, *Z. anorg. Chem.*, 61 (1909) 96.
[4] A. Classen, *Z. anal. Chem.*, 5 (1866) 402.
[5] N. Tarugi, *Gazz. Chim. ital.*, 33 (1903) 223.
[6] A. Lainer, *Monatsh.*, 9 (1888) 533.
[7] E. N. Taran, *J. applied Chem. U.S.S.R.*, 9 (1936) 520; *C.A.* 30 (1936) 7487.
[8] E. C. Stathis, *Anal. Chem.*, 20 (1948) 271.
[9] L. Schucht, *Z. anal. Chem.*, 32 (1883) 485.
[10] R. Fresenius, *Quant. Anal.*, 6. Aufl. page 301.
[11] F. Faktor, *Pharm. Post.*, 33 (190c) 169.
[12] Y. Narui, *J. chem. Soc. Japan.*, 63 (1942) 746; *C.A.* 41 (1947) 3015.
[13] G. van Name, *Am. J. Sci.*, 10 (1901) 451.
[14] T. Dupuis, C. Duval, *Anal. Chim. Acta*, 3 (1949) 349.
[15] G. Spacu, P. Spacu, *Z. anal. Chem.*, 90 (1932) 182; 89 (1932) 190.
[16] P. Spacu, *Bul. Soc. Stiinte Cluj*, 7 (1934) 568.
[17] H. Groszmann, B. Schück, *Ber.*, 39 (1906) 1897.
[18] M. A. von Reis, *Ber.*, 14 (1881) 1172.
[19] F. Feigl, J. Pollak, *Mikrochem.*, 4 (1926) 185.
[20] T. Kiba, *J. chem. Soc. Japan*, 59 (1938) 577.
[21] T. Umemera, *J. chem. Soc. Japan*, 61 (1940) 25; *C.A.* 34 (1940) 3616.

Reçu le 12 novembre 1949

THE ABSORPTION OF NITROGEN OXIDES IN THE MICRO DETERMINATION OF CARBON AND HYDROGEN

by
R. BELCHER*
Chemistry Department, Marischal College, Aberdeen (Scotland)
and
G. INGRAM
Courtaulds Limited, Research Laboratory, Maidenhead, Berks, (England)

One of the main sources of error in the micro determination of carbon and hydrogen is attributable to the lead dioxide used for the removal of nitrogen oxides. Some preparations yield high blanks, and in others the equilibrium between water and carbon dioxide is readily upset even though the reagent is maintained at the optimum working temperature. The classical alternative is hot metallic copper, but its use is complicated by the fact that the surface rapidly oxidizes. Metallic silver has also been recommended even in recent times[1], although EMICH[2] as long ago as 1892 proved experimentally that it was inefficient.

ELVING AND McELROY[3] examined a number of metals and metallic oxides as possible substitutes for lead dioxide. Of these only ceric oxide and manganese dioxide absorbed nitrogen dioxide efficiently. They considered however, that both these substances would be unsuitable for micro combustion work. Ceric oxide absorbed carbon dioxide at temperatures below 300° C; heated manganese dioxide would have objectional properties similar to lead dioxide. The same authors finally recommended as reliable absorbents, sulphuric acid solutions of potassium dichromate and potassium permanganate. A suitable absorption vessel containing these solutions was inserted in the combustion train between the water and carbon dioxide absorption tubes, a technique previously developed by DOMBROWSKI[4] who recommended moist *p*-amino-azobenzene as an external absorbent.

Although some workers have confirmed that the oxidizing solutions recommended by ELVING AND McELROY are equally as efficient as lead dioxide, others have indicated that such solutions become ineffective after three or four combustions[5, 6]. Some controversy has also arisen as to whether or not nitrogen oxides are retained in the water absorption tube. Several workers have claimed that there is sufficient absorption to vitiate the hydrogen figure and in some cases recommend deducting a small blank. On the other hand others claim satisfactory results by this method[3-11]. The fact that so many report favourably on the procedure, in spite of the adverse finding of others, indicates that the conditions necessary to prevent absorption of nitrogen oxides in the water absorption tube are somewhat critical, and it is possible that those who find the procedure satisfactory have accidentally adopted the correct conditions. Indeed one of the present authors has reported unfavourably on the method[12], yet was later able to establish conditions under which the procedure worked satisfactorily[6].

---

* Present address: Chemistry Department, The University, Edgbaston, Birmingham, 15 (England).

References p. 410.

The present paper describes a search for a more convenient reagent for nitrogen oxides, and an attempt to establish the correct conditions under which nitrogen oxide retention in the water absorption tube is reduced to negligible proportions, using both the rapid[13] and conventional combustion methods.

Reagents Examined

Although the investigation was concerned mainly with the search for a solid reagent, a number of liquids was also examined. The substances and solutions chosen for investigation are listed in Table I. Manganese dioxide, silver permanganate and the silver meta-vanadate mixtures were included since earlier work had shown that they were sufficiently active to absorb sulphur dioxide at room temperatures[14, 15].

TABLE I

Dry Absorbents	Moist Absorbents
Silver permanganate Silver ferrocyanide Silver meta-vanadate and silver oxide mixture Silver meta-vanadate and lead dioxide mixture Manganese dioxide Cuprous oxide Ferrous sulphate	(a) Saturated sulphuric acid solutions of: Vanadium pentoxide Vanadium sulphate Ammonium vanadate Ferrous sulphate Cerous sulphate (b) Substances suspended on 10-14 mesh pumice granules moistened with sulphuric acid: Potassium permanganate Potassium dichromate Ferrous sulphate

Dry Absorbents

Manganese dioxide and the silver meta-vanadate mixtures were the only reagents in this group which were sufficiently active to retain nitrogen dioxide. When subjected to further testing however, by using them in actual carbon and hydrogen determinations of nitrogen containing substances, high carbon figures were obtained, indicating that nitrogen oxide absorption was incomplete. This was surprising since in qualitative tests where the concentration and amount of nitrogen dioxide was much greater, absorption was complete. This led us to consider the main differences in the two sets of conditions employed.

In the qualitative tests nitrogen dioxide formation was complete under the conditions of the test, prior to passage through the packed absorber. In the combustion experiments where the hot zone of the combustion tube was maintained at 900° C and the oxygen gas flow was 50 ml per minute, there was no guarantee that nitrogen dioxide was the only oxide of nitrogen formed, since at 620° C nitrogen dioxide dissociates completely into nitric oxide and oxygen. At lower temperatures their recombination proceeds slowly in dilute mixtures, particularly when dry. It seemed possible under these conditions, that some nitric oxide might have passed through the nitrogen oxide absorber to recombine with oxygen prior to the carbon dioxide absorption tube, where the nitrogen dioxide was retained by the alkaline absorbent. This phenomena may not have been experienced by previous workers who have recommended external absorbents because they have used solutions in bubblers, which effectively mixed the gases bubbling through the liquid layer. In order to accomplish a similar effect an absorber containing a mixing chamber was substituted for the U-tube in which the manganese dioxide granules were packed. This allowed more opportunity for mixing and recombination of the gases prior to passage through the reagent. It was found that exact carbon figures were obtained with this type of absorber, as distinct from the rather high values obtained when a U-tube was used. Although we made no attempt to substantiate the above theory, further evidence might have been obtained by testing the exit gases after standing, for the presence of nitrogen dioxide.

Efficiency trials using the chamber absorber showed that the silver metavanadate mixtures were less active than manganese dioxide, though they had the advantage that their colours changed as exhaustion proceeded.

Moist Absorbents

Of the moist absorbents listed in Table I, only vanadium sulphate solution effectively retained nitrogen dioxide. This, in common with other known liquid absorbents, became inefficient after three or four determinations.

Elimination of High Hydrogen Figures

In the conventional combustion method, the design of the apparatus is such that water vapour expelled from the combustion tube is condensed before entering the water absorption tube. Although some provision is made to prevent condensation in the capillaries of the latter, condensation in the beak of the combustion tube and in the bell chamber of the PREGL absorption tube will lead to some retention of nitrogen dioxide by the condensate. This is a critical stage of the procedure, since with magnesium perchlorate as desiccant a hydrate is formed once the water vapour contacts it and absorption of nitrogen dioxide is prevented.

The rather better results obtained using the rapid combustion technique indicated negligible retention of nitrogen dioxide unless an unduly large amount of the gas was present. It was concluded that the rapid passage of the gases largely prevented the condensation of water vapour which was driven well into the desiccant layer. When adequate precautions were taken to prevent water condensation during the combustion of a nitrogeneous organic substance, using both rapid and conventional combustion procedures and deducting the blank value obtained from blank determinations, satisfactory hydrogen figures were obtained.

EXPERIMENTAL

1. *Efficiency of the Dry Absorbents*

The efficiency of each of the dry reagents listed in Table I was determined using a nitric oxide generator and system similar to that described by ELVING AND MCELROY[3]. For our experiments oxygen containing about 20 per cent by volume of nitrogen dioxide was dried by means of Anhydrone and passed through the reagent at a flow rate of 50 ml per minute. A bubbler containing a sulphuric acid solution of brucine was attached to the exit end of the absorber, to indicate the presence of nitrogen dioxide issuing from it. If the indicator remained colourless for more than three minutes it was assumed that the reagent was sufficiently active for further trial in the combustion apparatus. The absorber used for this group of reagents was a PREGL U-tube, and a rapid combustion apparatus similar to that described by INGRAM[6] was used for the combustion trials.

Of the reagents examined only manganese dioxide and the silver meta-vanadate preparations absorbed large amounts of nitrogen dioxide. Combustion trials showed that the manganese dioxide was active for at least 50 combustions, whilst the silver meta-vanadate preparations became inefficient after about six combustions. The manganese dioxide reagent was therefore used in all subsequent experiments. A number of results using the reagent are listed in Table II.

2. *Efficiency of the Wet Absorbents*

Of this group of reagents only vanadium sulphate solution effectively retained nitrogen dioxide. The solution was prepared by adding 10 g of vanadium sulphate to 100 g of 1.84 sp. gr. sulphuric acid and warming the mixture until a yellow syrupy solution was obtained. Combustion trials with the absorber charged with 2 ml of solution gave results indicating that the absorbent is suitable for micro combustion work, but that it deteriorates after three or four combustions. For these experiments a spiral type of bubbler was used.

TABLE II

Substance	Weight mg	Found		Required	
		C%	H%*	C%	H%
Benzoic acid	2.921	68.8	4.97	68.9	4.9
	2.822	68.85	4.98		
Phenacetin	3.876	67.08	7.37	67.04	7.26
	3.437	67.12	7.32		
Dimethylglyoxime	3.755	41.35	6.95	41.4	6.9
	3.480	41.27	7.04		
p-Diacetoxyazobenzene	3.476	64.4	4.7	64.4	4.69
	3.268	64.52	4.76		
Picric acid	3.397	31.4	1.46	31.44	1.31
	3.289	31.58	1.46		
Dinitrobenzene	3.390	42.96	2.51	42.8	2.4
	3.335	42.72	2.48		
	2.694	42.92	2.45		
Dichloracetanilide	3.242	47.18	3.55	47.1	3.43
	3.580	47.15	3.35		
	3.447	47.07	3.57		
	3.248	47.01	3.51		
Acetylsulphanilamide	3.428	44.86	4.68	44.9	4.68
	3.632	44.77	4.77		
	3.413	44.86	4.71		
Naphthalene	3.869	93.88	6.3	93.7	6.3
	3.479	93.6	6.36		

* All hydrogen figures are corrected for blanks.

3. *Preparation of Manganese Dioxide Granules*

Some of the commercial preparations of precipitated manganese dioxide have a strong alkaline reaction and will absorb carbon dioxide. A satisfactory preparation was obtained by treating the commercial product in the following manner.

Purest quality precipitated manganese dioxide (50 g) was mixed with 500 ml of 5 per cent sulphuric acid solution in a litre beaker and heated with stirring for 30 minutes. The wash liquid was poured off and the contents of the beaker washed with distilled water into a sintered funnel. The mixture was filtered, and the solid washed with several portions of hot water until the wash liquid was no longer acid towards litmus. The washed reagent was then transferred to a flat bottomed crystallizing dish and dried in an oven maintained at 150° C.

During the drying process the reagent was compressed with the flattened end of a spatula in order to obtain a hard compact mass. The dried material was then broken up into small lumps in a mortar using the thin edge of a spatula, and 10–14 mesh granules obtained by crushing the small pieces under slight pressure using a pestle.

4. *Preparation of the Silver Meta-vanadate Mixtures*

These mixtures were prepared by a process described recently[15]. The lead dioxide mixture was prepared by grinding together 2.07 g of silver meta-vanadate and 2.39 g of lead dioxide into a paste with water, drying in an oven at 150° C for 24 hours, and granulating the dried material to pass a 14 mesh sieve. Each of these preparations became lighter in colour when exhausted.

5. *The Nitrogen Dioxide Absorber*

Two different forms of absorbers were constructed. The form illustrated in Fig. 1 was used with the FRIEDRICH combustion apparatus because its design allows convenient connection to Pregl absorption tubes. That illustrated in Fig. 2 was designed for use with the rapid combustion apparatus so as to greatly increase the path of the gas flow and to provide a convenient means of connecting the absorber between the two Flaschenträger type of absorption tubes used.

The mixing chamber (i) (Figs. 1 and 2) has a bore of 20 mm and is 140 mm long. The open end in both types terminates in a B14 socket joint, and that shown in Fig. 1 has an inlet tube 30 mm long and 3 mm in diameter sealed below the joint. The reagent container (ii) (Figs. 1 and 2) has a bore of 7 mm and is 130 mm long below the gas leak joint. The shorter portion above the gas leak joint is drawn down to a diameter of 3 mm and bent at rightangles to form the outlet 30 mm long. The tube (iii) (Fig. 2) is 120 mm long, has a bore of 12 mm and is sealed to the bottom of the chamber to allow the inlet to be situated as shown. The cone portion of the reagent container is filled with anhydrone and the remainder with the nitrogen oxide absorbent.

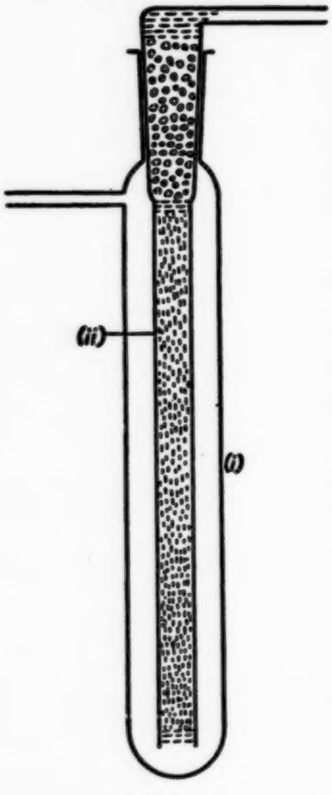


Fig. 1.
Nitrogen oxide absorber used in the conventional combustion apparatus

6. *Prevention of Nitrogen Dioxide Absorption in the Anhydrone Filled Absorber*

The figures listed in Table III are some typical

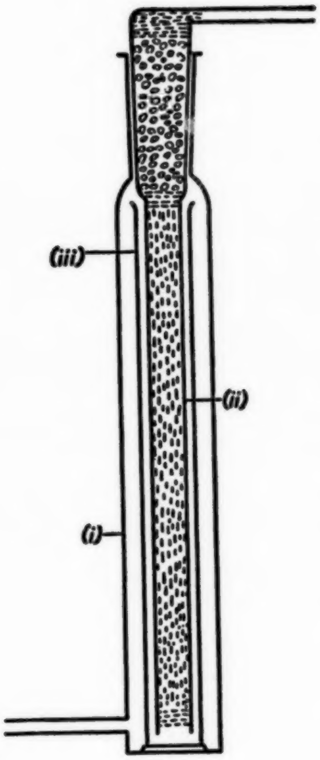


Fig. 2. Nitrogen oxide absorber used in the rapid combustion apparatus

results obtained using normal combustion technique (FRIEDRICH) with manganese dioxide as the external absorbent, without taking any special precautions to prevent condensation of water. It will be seen that high hydrogen values were obtained with the nitrogen containing compounds, but the discrepancy gradually decreases throughout the series.

A possible explanation for this appreciable decrease in the hydrogen values is that some water was retained by the cotton wool inlet-plug used to hold the desiccant in position. This became gradually saturated with nitrogen dioxide as the series of combustions proceeded. When later, this plug was replaced by one of glass wool, the hydrogen values were not so high although higher than demanded by theory.

Evidence was also obtained that some of the absorbed gas is gradually removed from the desiccant tube under combustion conditions and using a glass wool inlet plug. The combustion of a simple type of compound following that of a nitro-compound gave a hydrogen figure below the expected value. A blank determination confirmed this, for it was found that the desiccant tube decreased in weight. When the nitrogen oxide absorption tube was not connected to the combustion train high carbon values were obtained

TABLE III

Substance	Weight mg	Found		Required	
		C %	H %	C %	H %
Benzoic acid	3.366	68.82	4.93	68.9	4.9
	3.036	68.98	4.97		
Dinitrobenzene	3.328	43.01	4.37	42.8	2.4
	3.430	42.9	3.62		
	3.308	42.78	3.41		
	3.476	42.92	2.98		
Phenacetin	2.950	66.97	7.7	67.04	7.26
	3.058	67.06	7.68		

References p. 410.

if the compound analysed contained nitrogen. This phenomenon is illustrated by the results given in Table IV.

Other experiments indicated that water readily takes up nitrogen dioxide under normal combustion conditions. In one experiment a sample of a few milligrams of dry lead nitrate was combusted in the FRIEDRICH train with a tared absorption tube containing moistened cotton wool backed by a layer of the Anhydrone desiccant. The tube increased in weight by 0.910 mg (blank value deducted) showing that the moist cotton wool retained nitrogen dioxide. This was readily confirmed by a nitrate test when the cotton wool was subsequently extracted with water. Similar experiments were conducted in which the cotton plug was replaced by glass wool, but the front portion of the desiccant was partially hydrated. The results indicated that there was negligible adsorption of nitrogen dioxide. A tube containing dry cotton wool also only increased in weight by 0.010 to 0.020 mg.

TABLE IV

Substance	Weight mg	Found		Required	
		C%	H%	C%	H%
Benzoic acid	2.728 3.644	68.87 68.82	5.0 4.98	68.9	4.9
Dinitrobenzene	2.549	42.86	6.06	42.8	2.4
Blank	Desiccant tube lost 0.090 mg in weight				
Dinitrobenzene	2.756	42.74	4.34		
Benzoic acid	2.553	68.8	4.51		
Picric acid	2.937	31.38	3.04	31.44	1.31
Blank	Desiccant tube lost 0.165 mg in weight				
Picric acid	3.102	31.64	2.29		
Benzoic acid*	3.250	70.24	4.4		

* Manganese dioxide absorber removed from the combustion train.

Since we were able to avoid retention of nitrogen dioxide in the desiccant tube, we concluded that condensed water retains the gas prior to its absorption by the desiccant. In order to prevent condensation of the water before it came in contact with the desiccant the combustion tube packing was modified as shown in Fig. 3.

Silver wool (i) was tamped against the asbestos choking plug (ii) and silver wire (iii) was pushed into the beak of the combustion tube so that it penetrated

References p. 410.

the choking plug and silver wool, and protruded for 15 mm from the mouth of the beak. The capillary and bell chamber of the **Pregl** absorption tube was heated by means of a copper tong which protruded from the hot zone of the electric furnace. Satisfactory hydrogen figures were obtained with this modified combustion tube filling for all types of compound.

In the rapid combustion method no special precautions were necessary to prevent water condensation, provided the roll of silver gauze used to retain halogens and oxides of sulphur extended to the beak of the combustion tube.

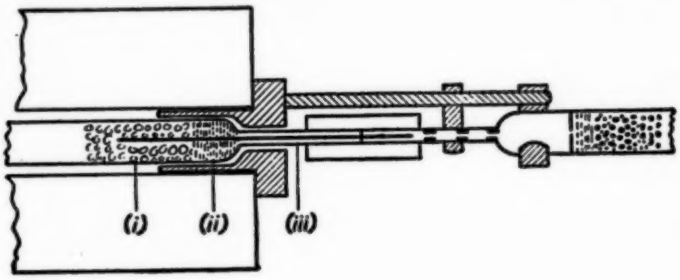


Fig. 3.
Sketch showing modifications found necessary to prevent condensation of water vapour when using external nitrogen oxide absorbents in the conventional combustion method

SUMMARY

The examination of a number of reagents in an attempt to find a more convenient absorbent for nitrogen oxides, has revealed that manganese dioxide is very active. Granules of the reagent at room temperatures have been used successfully as an external absorbent for nitrogen oxides in the micro determination of carbon and hydrogen, using both the rapid and conventional combustion methods. A modified combustion tube packing has been developed in order to avoid retention of nitrogen dioxide in the water absorption tube when the conventional slow combustion method is used. In the rapid combustion method no special precautions were found to be necessary.

RÉSUMÉ

L'examen d'un certain nombre de réactifs en vue d'absorber les oxydes d'azote a prouvé que le dioxyde de manganèse est très actif. On a utilisé avec succès ce réactif, à la température ordinaire, comme absorbant externe pour les oxydes d'azote, lors du dosage du carbone et de l'hydrogène, dans la méthode habituelle et rapide. Le tube à combustion a été modifié, afin d'éviter que les oxydes d'azote soient retenus dans l'absorbeur à eau lorsque l'on utilise la méthode lente. Dans la méthode de combustion rapide, il n'est pas nécessaire de prendre des précautions spéciales.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Untersuchung einer Reihe von Reagentien zur Absorption von Stickstoffoxyden hat gezeigt, dass Mangandioxyd sehr aktiv ist. Dieses Reagens wurde in Form von Körnern bei Zimmertemperatur mit Erfolg zur Absorption der Stickoxyde bei der Mikrobestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff, sowohl bei der gewöhnlichen Verbrennungsmethode wie beim Schnellverfahren angewendet. Die Füllung des Verbrennungsrohres wurde geändert, um zu verhindern dass, bei Anwendung der üblichen, langsamen Verbrennungsmethode, die Stickoxyde in dem Wasserabsorptionsrohr zurückgehalten werden. Bei der raschen Verbrennungsmethode sind keine besonderen Vorsichtsmassregeln erforderlich.

REFERENCES

[1] E. DE BARRY BARNETT AND P. C. L. THORNE, *Organic Analysis, Qualitative and Quantitative*. University of London Press 1921, p. 83.
[2] F. EMICH, *Monatsh.*, 13 (1892) 79.
[3] P. W. ELVING AND W. R. MCELROY, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 13 (1941) 660.
[4] A. DOMBROWSKI, *Mikrochem.*, 28 (1940) 136.
[5] A. E. HERON, *Analyst*, 73 (1948) 314.
[6] G. INGRAM, *Ibid.*, p. 548.
[7] K. BURGER, *Die Chemie*, 55 (1942) 260.
[8] A. ETIENNE AND R. MILEUR, *Ann. Chem. Anal.*, 28 (1946) 215.
[9] E. C. HORNING AND M. G. HORNING, *Anal. Chem.*, 19 (1947) 688.
[10] I. IRIMESCU AND B. POPESCU, *Z. anal. Chem.*, 128 (1948) 185.
[11] O. ZIMA, *B.I.O.S. Final Report* No. 1606.
[12] G. INGRAM, *J. Soc. Chem. Ind.*, 62 (1943) 175.
[13] R. BELCHER AND G. INGRAM, *Anal. Chim. Acta*, 4 (1950) 118.
[14] R. BELCHER, *J. Soc. Chem. Ind.*, 64 (1945) 111.
[15] G. INGRAM, *Anal. Chim. Acta*, 3 (1949) 137.

Received January 21st, 1950

COLORIMETRIC DETERMINATION OF SEDOHEPTULOSE

by

ARNOLD NORDAL AND ROLF KLEVSTRAND
Pharmaceutical Institute of the University of Oslo (Norway)

INTRODUCTION

Sedoheptulose (*d*-altro-*d*-*fructo*-heptose) was found in Sedum *spectabile* Bor. by LA FORGE AND HUDSON (1917)[12], as the second naturally occuring heptose. The first one to be isolated was *d*-mannoheptulose (LA FORGE 1916-17)[11]. Sedoheptulose has subsequently been demonstrated in *Sedum acre* L., *S. boloniense* Lois., *S. reflexum L.* (PRONER 1935, 1936)[17, 18], *S. praealtum* DC. (BENNET-CLARK 1933)[3], *S. album* L., *S. roseum* (L.) Scop., *S. maximum* (L.) Hoffm. and *S. spurium* L. (NORDAL 1940)[14]; further, in *Bryophyllum calycinum* Salisb. and *Sempervivum glaucum* Tenore (WOLF 1937)[23]. Qualitative tests indicate that it is widely distributed in the family *Crassulaceae* (NORDAL 1940)[14].

Plant physiologists have long been occupied with the problems connected with the metabolism of the *Crassulaceae* and it seems clear that sedoheptulose plays an important part in the vital processes of these plants. The investigations have, however, been hampered to some extent by lack of adequate quantitative analytical methods for this heptose.

By treatment with acids sedoheptulose is in part converted to an anhydride: *sedosan* (sedoheptulosan). An equilibrium is the result, wherein about 80 % appears as sedosan and about 20 % as sedoheptulose. Sedosan does not reduce FEHLINGS solution, and the reduction power diminishes therefore in proportion. On this basis BENNET-CLARK (1933)[3] has worked out an analytical method, the reduction value being determined prior to and after treatment with 1 % HCl. He found that 75 % of the reduction power was lost.

This method can hardly be described as satisfactory, as has been pointed out by WOLF (1937)[23] and PUCHER *et al.* (1947).[19]

One of the authors of the present work (NORDAL 1940, 1946)[14, 15] has previously examined certain colour reactions of sedoheptulose. He found that ALLEN-TOLLENS' reagent (orcinol and HCl; ALLEN, TOLLENS 1890)[1] and BIAL's reagent (orcinol, HCl and $FeCl_3$; BIAL 1902, 1903)[4, 5] gave an extremely stable bluish green colour which could easily be shaken into amyl alcohol, and came to the conclusion that the reaction probably could serve as a basis of a colorimetric method of analysis.

These reagents give, as is known, approximately the same colour with pentoses and with uronic acids, and it is as pentose reagents they have been developed. SCHEFF (1924, 1927)[20, 21] used BIAL's reagent for a spectrophotometrical determination of pentoses and glucuronic acid. We shall later come back to this work. Several investigators have used the reaction for colorimetric determination of nucleosides and nucleotides (for example, EMBDEN AND LEHNARTZ 1931,[7] FERDMANN AND FEINSCHMIDT 1935,[8] BARRENSCHEEN AND PEHAM 1942[2], MASSART AND HOSTE 1947[13]). FLEURY AND POIROT (1922)[9] used the reaction for determination of furfural. This substance is formed, as is known, from the pentoses by treatment with acids, and it is furfural which reacts with the orcinol. It is not known what substance is formed from the heptoses by this reaction, but it is probably furfural in this case also (NORDAL 1940).[14]

The principle of the method proposed by us is as follows:

The solution containing sedoheptulose is under certain conditions boiled with a modification of BIAL's reagent. The colouring matter produced in the reaction is shaken into a certain quantity of amyl alcohol, and the extinction of the coloured solution is determined in a Pulfrich photometer. The concentration of sedoheptulose in the starting solution is calculated from a calibration curve plotted by the aid of a crystalline derivative of sedoheptulose as a standard.

EXPERIMENTAL

A. Composing of the method by means of a pure sedoheptulose solution

The method is effected in the following stages:-

1. Choice of standard substance.
2. Composition of the reagent.
3. Fixing of boiling period and other conditions.
4. Fixing of method for transference of the colouring substance to amyl alcohol.
5. Investigation of durability of the colouring substance.
6. Plotting of calibration curve.

Re 1

Sedoheptulose has hitherto not been isolated in crystalline form. We had therefore to use as standard a crystalline derivative which gave the same reaction. First we tried the phenyl-osazone, but found that it was not suitable. From our previous work, however, we had at our disposal the *dibenzalsedosan* ($C_{21}H_{20}O_6$) which proved to be very suitable as a standard (hereinafter called DBS). It can be prepared by shaking sedoheptulose syrup for some time with a mixture of benzaldehyde and 70 % H_2SO_4. The substance is practically insoluble in water and organic solvents, except warm acetic anhydride. From the latter it can easily be recrystallised. White prisms are then obtained, which may be up to 1 cm long, m.p. 245° C (uncorrected; LA FORGE AND HUDSON 1917).[12] The substance is very stable. A preparation made on 13 XI 1939 with m.p. 244-245° C showed the same m.p. on 26 II 1949.

Before DBS could be used in the plotting of the calibration curve it had to be hydrolyzed in order to regenerate the sugar. Several methods of effecting the hydrolysis were tried. We decided on adopting the method of LA FORGE AND HUDSON[12] (1917): boiling with 60 % acetic acid. This gave after 1-5 hours complete solution of the substance. (i.e. complete hydrolysis) without discolouration or decomposition. The substance had previously been dried at 105° C to constant weight, pulverised and passed through a sieve with 40 threads per cm. The solutions were diluted in volumetric flasks and used as standard solutions. The concentration of acetic acid in these solutions was about *N*/10.

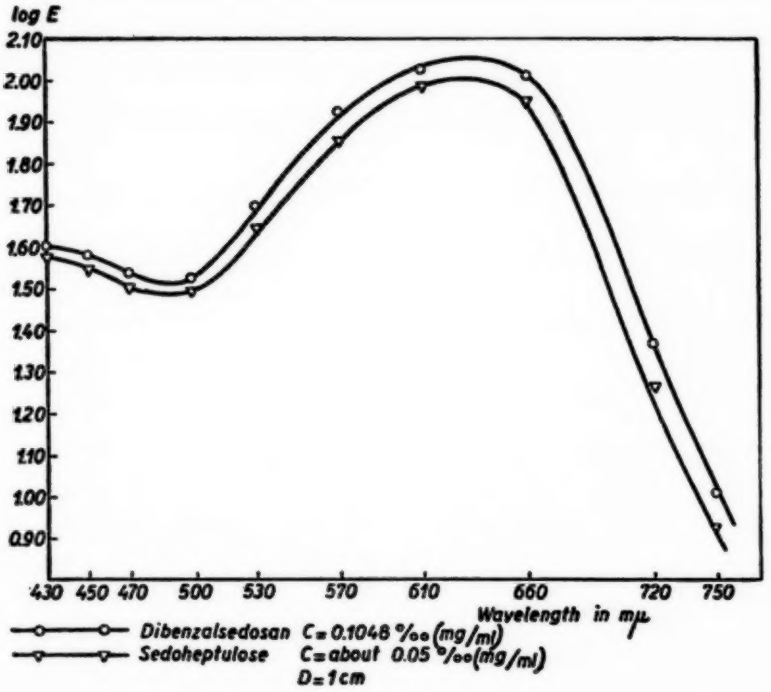


Fig. 1. Absorption curves for the reaction products of a sedoheptulose solution and a standard solution of dibenzalsedosan

The benzaldehyde and acetic acid were not removed from the solutions. We had first to ascertain whether these substances would affect the colour reaction. By means of Pulfrich's photometer typical absorption curves for the reaction products of a sedoheptulose solution and a standard solution of DBS were obtained. The results are shown in Fig. 1. The curves show that the colours are identical. In the Pulfrich photometer the colouring substance showed maximum of extinction at filter S 61 (610 mμ), and the subsequent measurements were, therefore, effected by means of this filter.

Re 2

BIAL's reagent has the following composition:

Orcinol	1 g
HCl 25 %	500 ml
$FeCl_3$ solution 10 %	20 drops

(cf. TOLLENS-ELSNER: *Kurzes Handbuch der Kohlenhydrate*, p. 112)[22]

We found — consonant with SCHEFF's results — that the HCl concentration had great significance for the reaction. Any increase in the HCl concentration gave great increase in the extinction values. Instead of HCl 25 %, therefore, we used HCl 38 % in the reagent. Further, instead of mixing equal volumes of the standard solution and the reagent, we used 1 volume of this solution and 2 volumes reagent. The HCl concentration in the mixture became thereby approximately 25 %.

BIAL's reagent contains about 200 mg Fe per litre. As $FeCl_3$ acts as a catalyzer, it might have been expected that a fraction of this concentration would have been sufficient. FLEURY AND POIROT (1922)[9] found that the colour in the reaction between furfural and orcinol was strongest at a concentration of about 20 mg Fe per litre. We found that this was a suitable concentration. The reagent was therefore given the following composition:

Orcinol "Merck"	1.00 g
Sol. Ferri chlorid. Ph. N. 5 (about 10.3 % Fe)	0.08 ml (2 drops)
Acid. hydrochlor. conc. (38 %)	ad 500.0 ml

When the reagent was allowed to stand in the light at room temperature, the colour gradually passed from yellow to greenish yellow. This is probably due to the fact that Fe(III)-ions are partly reduced to Fe(II)-ions. If kept in small bottles in a refrigerator, however, it remains apparently unchanged for several months.

Re 3

The boiling period in water bath had great significance for the extinction. SCHEFF (1924)[20] states that the test-tube should be kept corked during the boiling process. In Table I the results with several periods of boiling, with and without stopper, are given.

As will be seen, it is unnecessary to use stopper if the boiling period does not exceed 20 minutes. We chose to boil for 15 minutes without stopper. Parallel tests obtained in this way showed good conformity.

References p. 420.

TABLE I

REACTION EFFECTED WITH A QUANTITY OF DBS SOLUTION EQUIVALENT TO ABOUT 52.5 γ SEDOHEPTULOSE, AND COLOURING MATTER TRANSFERRED TO 5 ml AMYL ALCOHOL. D = 1 cm

Boiling period in minutes	5	10	15	20	30	60
Extinction by boiling *without* stopper	0.789	0.993	1.089	1.131	1.106	1.118
Extinction by boiling *with* stopper	0.763	1.009	1.090	1.137	1.146	1.166

Re 4

We chose to add 5.0 ml amyl alcohol ("Baker's analyzed", boiling range 128-132° C). This quantity suited well for cuvettes of 1 cm length. The mixing of the liquids was an important point. SCHEFF added amyl alcohol in the test-tube and swung round two or three times without shaking. The amyl alcohol layer dissolved not only the colouring substance, but also some of the extremely hydrochloric water layer. Thereby it increased in volume, so that SCHEFF had to take into account a correction factor. We found that the increase in volume could be avoided by adding more water and shaking vigorously. The reaction mixture and the amyl alcohol were transferred to a separatory funnel, the test-tube then washed with 5 ml water twice, and the mixture shaken for 10 seconds.

Re 5

SCHEFF (1924)[20] states that the colouring substance formed in the course of the pentose reaction is unstable if exposed to light. This is true, however, only with respect to the first five minutes; from then on the light absorption is practically constant. It is possible that the same holds good in the case of the reaction with sedoheptulose. It was unfortunately impossible for us to get the extinction measured before 10-15 minutes had elapsed after the test-tube was taken out of the water bath. From then on the colour intensity was very constant, as Table II shows.

TABLE II

REACTION EFFECTED WITH A QUANTITY OF DBS SOLUTION EQUIVALENT TO ABOUT 26 γ SEDOHEPTULOSE AND THE COLOURING MATTER TRANSFERRED TO 5 ml AMYL ALCOHOL

The solution was kept in a glass-covered cuvette in diffused day-light between the readings

Read after	20 min	1 h.20 min	4 h	24 h
Extinction	0.49	0.488	0.483	0.482

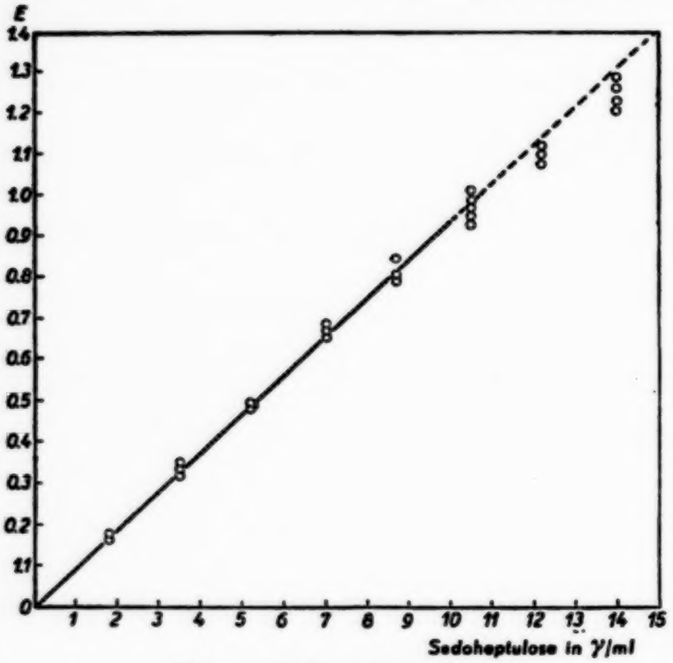


Fig. 2. Calibration curve

The readings were as a rule taken 15 to 30 minutes after the test-tube had been removed from the water bath.

Re 6

The calibration curve is shown in Fig. 2. As will be seen, BEER's law is followed to a concentration of about 10 γ/ml, then the curve diverges somewhat from the straight line. The part of the curve which is a straight line is calculated according to the method of least squares. Within this area the concentration can be calculated according to the formula:

$$C = \frac{E}{0.094}\ \gamma/\text{ml}$$

B. *The method applied to plants containing Sedoheptulose*

From the foregoing it will be apparent that the method cannot be applied to plant material in which besides the heptose there are free pentoses or uronic acids. Nor must there be any large quantities of hexoses present. Small amounts of these, however, have no signifiance. It was found that the addition of an equimolar quantity of glucose gave such little increase in the extinction value that it must be assumed to lie within the limits of error for the method.

The plants which were used in the elaboration of the method were *Sedum acre L.* and *S. maximum* (L.) Hoffm. According to HUDSON (*Advances in Carbohydrate Chemistry* I, p. 14)[16] fermentable sugars are absent from the tissues in which sedoheptulose or *d*-mannoheptulose occurs. Also in an earlier investigation performed by one of the present authors (NORDAL 1946)[15] no fermentable sugar could be demonstrated in these plants. Nor have any free pentoses or free uronic acids been detected in them.

As well in *S. acre* as in *S. maximum* glucosides have been demonstrated which contain glucose (BRIDEL 1922,[6] NORDAL 1946).[15] These glucosides can be precipitated almost quantitatively from an aqueous extract of the plants with lead acetate and basic lead acetate. Such precipitation of the glucosides would, however, complicate the method, as it is difficult to get the sugar removed from the precipitate by washing. (It was found that the precipitations effected with extracts from these two plants could be washed clean from substances which give positive orcinol reaction.) The amount of glucose which enters the reaction owing to the fact that the glucosides are not removed, represents only a few percent of the quantity of sedoheptulose. This applies to *S. acre* and there is ground for thinking that the same holds good of *S. maximum*. We have therefore chosen to omit precipitation with lead acetate.

The method falls into 4 main sections:-

1. Fixation of the plant material.
2. Extraction of the heptose, filtration and washing.
3. Performance of the colour reaction.
4. Transfer of the colouring substance into amyl alcohol, reading in photometer and calculation of result.

Re 1

In serial analyses and on the whole whenever a certain time elapses between the taking of the material into service and completion of the analysis, it is necessary to exclude enzyme activity by a stabilisation. In tests with unstabilised material it was found that the quantity of heptose could diminish by as much as 30 % in the course of 24 hours.

For stabilisation the following methods may be used:-

a. Boiling with alcohol.
b. Dry heating to 80–90° C.
c. Centrifuging in chloroform (KLEIN, *Handbuch der Pflanzen-analyse* I, p. 520).[10]

a. We found that stabilisation with boiling alcohol complicated the method, as the alcohol has to be removed again before the reaction, owing to the fact that it is mixable with amyl alcohol.

b. By placing the plant material in thermostat and leaving it there for 30 minutes, we apparently obtained a reliable stabilisation. But the fact cannot be ignored that such heating may lead to undesirable changes in the plant tissue, for example, decomposition of the pectine with liberation of uronic acids. It should be noted, however, that we have not been able to demonstrate uronic acids in the extract after such treatment.

c. Centrifuging in chloroform for 30 seconds gave reliable stabilisation, as shown by Table III. We would therefore propose this method as simple and effective.

TABLE III

SEDOHEPTULOSE IN PERCENTAGE OF FRESH *Sedum acre*, STABILISED BY CENTRIFUGING IN CHLOROFORM FOR 30 SECONDS

1st day	3rd day	4th day
1.70	1.69	1.71
1.69	1.67	1.74

Re 2

We decided to use *cold water* as extraction agent, as hot water might have had the effect that uronic acids were liberated from the pectine.

Extraction, filtration and washing are important points in the analytical process. After a series of experiments we adopted the following procedure.

The extraction is effected by trituration with quartz sand in a mortar and addition of water in small portions. The suspension thus obtained is centrifuged in electric centrifuge for 10-15 minutes. The liquid is filtered in an Allihn tube, Jena glass filter 15a G3 or G4, which has previously been fitted with asbestos. Theorite (Seitz' filtering material) must not be used, as this on washing gives a filtrate which produces a positive orcinol reaction. The residue (plant material and sand) is made into a suspension with more water and again centrifuged. This is repeated once more.

The washing is preferably finished when the filtrate amounts 40-45 ml. A test-tube (about 30 ml) is placed in the suction flask in such a way that the filtrate drips down into it. As only a maximum of 1 ml of the filtrate is taken out for the reaction, the total volume should be as small as possible (50 ml).

It is important that the mixture be centrifuged, otherwise the filter easily gets stopped up and the rate of filtering is considerably reduced. Washing also becomes more difficult.

Re 3

As it had significance for the question whether the calibration curve obtained by means of the DBS solution could be used, it became necessary to ascertain whether the plant extract contained any substances which influenced the speed of the reaction. This point was decided by measuring the extinction after boiling for various lengths of time (a) the DBS solution, and (b) the *Sedum acre* extract. The results are given in table IV.

As will be seen, the relation between the extinction for the plant extract and the DBS solution is approximately the same as the reaction advances. It must therefore be perfectly safe to use the method which has been devised for a pure sedoheptulose solution on a plant extract of *Sedum acre*.

TABLE IV

0.40 ml DBS SOLUTION CORRESPONDING TO ABOUT 35 γ HEPTOSE
0.30 ml PLANT EXTRACT CORRESPONDING TO ABOUT 38 γ HEPTOSE
Colouring matter transferred to 5 ml amyl alcohol. D = 1 cm

Boiling period	E_a (DBS solution)		E_b (plant extract)		E_b / E_a
		Average		Average	
5 min	0.365 0.360	0.363	0.394 0.384	0.389	1.072
10 min	0.553 0.557	0.555	0.609 0.605	0.607	1.093
15 min	0.662 0.672	0.667	0.730 0.728	0.729	1.092

Procedure in making the analysis

0.05-0.2 g fresh plant material with a content of 1–2 % sedoheptulose is centrifuged for about half a minute with 2–4 ml chloroform. The centrifuged material and the chloroform is transferred to a mortar, and after evaporation of the chloroform at room temperature the plant material is triturated with 1 g quartz sand, until it is finely comminuted. Water is then added in small portions. The suspension is centrifuged for 10–15 min. The liquid is decanted through an Allihn tube (15a G3 or G4), which is fitted with about 0.5 g asbestos. In the suction flask a test-tube (about 30 ml volume) is so placed that the filtrate drips down into this. The plant material in the centrifuge tubes is made into a suspension with water and is again centrifuged for 10 to 15 min. This is repeated once more. The mortar, centrifuge tubes and filter are washed out to a total volume of 40-45 ml. The filtrate is then transferred to a 50 ml volumetric flask. From this is taken out a 10-50 γ aliquot, 1.0 ml or less, adding water to make 1.0 ml. From the burette is added 2.0 ml orcinol-HCl reagent and the mixture is boiled in water bath for exactly 15 mins. The test-tube is placed in the bath in such a way that the distance from the bottom is about 3 cm. It is cooled off under a powerful water jet for ½ to 1 min. 5.0 ml amyl alcohol (free from furfural) is added from a burette. The mixture is transferred to a separatory funnel, and the test-tube is then washed with 5 ml water twice. The mixture is shaken for 10 sec. and allowed to stand until the layers have separated out (5-10 min.) The amyl alcohol layer is filtered through a little filter. The extinction is measured in a Pulfrich photometer, filter S 61, cuvette 1 cm. A blind-test is made with 1.0 ml water, and the amyl alcohol extract from this is placed in the compensation cuvette. The sedoheptulose content in percentage of fresh plant is calculated according to the following formula:

$$X = \frac{E \times 5 \times 50 \times 100}{0.094 \times v \times 1000 \times a} = \frac{E \times 25}{0.094 \times v \times a}$$

where E = extinction, a = weighed quantity plant material in mg, v = volume of plant extract taken out for the reaction.

The method is accurate to about 2 %.

A double analysis can be effected in the course of 2–3 hours.

ACKNOWLEDGEMENT

The authors are indebted to Norsk Varekrigsforsikringsfond for a grant.

SUMMARY

The authors have worked out a method for colorimetric determination of sedoheptulose in plant tissue. The method is based on the reaction with orcinol and hydrochloric acid (modified Bial's reagent).

RÉSUMÉ

Nous avons élaboré une méthode pour le dosage colorimétrique du sedoheptulose, applicable aux tissus végétaux. Cette méthode est basée sur la réaction de ce corps avec l'orcinol et l'acide chlorhydrique (Réactif de Bial, modifié).

ZUSAMMENFASSUNG

Die Verfasser beschreiben eine Methode zur kolorimetrischen Bestimmung von Sedoheptulose in Pflanzengewebe. Die Grundlage der Methode bildet die Reaktion von Sedoheptulose mit Orcinol und Salzsäure (modifiziertes Bial's Reagens).

REFERENCES

[1] E. W. Allen and B. Tollens, *Ann. chem.*, 260 (1890) 289.
[2] H. Barrenscheen and A. Peham, *Z. physiol. Chem.*, 272 (1942) 81.
[3] T. A. Bennet-Clark, *New Phytologist*, 32 (1933) 128.
[4] M. Bial, *Deutsch. med. Wochenschr.*, 28 (1902) 253.
[5] M. Bial, *Ibid.*, 29 (1903) 477.
[6] M. Bridel, *J. Pharm. Chim.*, (7) 26 (1922) 289.
[7] G. Embden and E. Lehnartz, *Z. physiol. Chem.*, 201 (1931) 149.
[8] D. Ferdman and O. Feinschmidt, *Biochem. Z.*, 277 (1935) 203.
[9] P. Fleury and G. Poirot, *J. Pharm. Chim.*, (7) 26 (1922) 87.
[10] G. Klein, *Handbuch der Pflanzenanalyse*, 1.Band, Wien 1931.
[11] F. B. La Forge, *J. Biol. Chem.*, 28 (1916-17) 511.

[12] F. B. LA FORGE AND C. S. HUDSON, *Ibid.*, 30 (1917) 61.
[13] L. MASSART AND J. HOSTE, *Biochim. Biophys. Acta*, 1 (1947) 83.
[14] A. NORDAL, *Arch. Pharm.*, 278 (1940) 289.
[15] A. NORDAL, *A Pharmacognostical Study of Sedum acre* L., Oslo 1946.
[16] W. W. PIGMAN AND M. L. WOLFROM, *Advances in Carbohydrate Chemistry*, Vol. 1. New York 1945.
[17] M. PRONER, *Bull. sci. pharmacol.*, 43 (1936) 7.
[18] M. PRONER, *Wiadomosci farmaceutyczne*, 62 (1935) 742.
[19] G. W. PUCHER, C. S. LEAVENWORTH, W. D. GINTER, AND H. B. VICKERY, *Plant Physiol.*, 22 (1947) 1.
[20] G. SCHEFF, *Biochem. Z.*, 147 (1924) 90, 94.
[21] G. SCHEFF, *Ibid.*, 183 (1927) 341.
[22] TOLLENS-ELSNER: *Kurzes Handbuch der Kohlenhydrate*, 4. Aufl. Leipzig 1935.
[23] J. WOLF, *Planta*, 26 (1937) 516.

Received January 18th, 1950

POLAROGRAPHIC DETERMINATION OF IRON, LEAD AND ZINC IN SOME ZINC ORES

by

GIOVANNI SEMERANO AND ELENA GAGLIARDO

Institute of Physical Chemistry and C.N.R. Centre of Studies for Polarography, Padua University, Padua (Italy)

The polarographic analysis of zinc ores has already been the object of various researches. **Kraus and Novák**[1] and **Kolthoff and Lingane**[2] have determined copper, cadmium, zinc and lead; **Strubl**[3] developed a method for copper, lead and cadmium in blendes rich in iron; **Kozlova and Portnov**[4] have separated lead and iron from copper, cadmium and zinc and determined separately the constituents of each of these groups; **Favre**[5] has considered only cadmium, **Sinjakova**[6] indium and cadmium and **Aref'eva**[7], **Crowe and Bishop**[8] the zinc in zinc flotation tailings.

While the respective authors have not always reported the analytical results comparing their methods with the usual chemical procedures, the fact that neither of the above procedures could be considered suitable for a rapid and accurate polarographic determination of iron, lead and zinc in zinc ores from the same base solution must be emphasized: owing to the separation of iron, lead or indium from zinc, cadmium, copper by an ammoniacal solution, a longer time is required for separating and washing the precipitate and a loss of a portion of zinc is to be expected due to adsorption phenomena.

After detailed experimental research on the best possible conditions for determining the three elements in the same solution of the samples, the following procedure—which, in our opinion, resolves the question in a satisfactory way for a group of zinc ores having low percentages of cadmium and copper—was elaborated.

EXPERIMENTAL PART

Apparatus

Leybold polarograph mod. 38, supplied with a precision scale 50 cm long for objective reading.

The dropping mercury cathode possessed an m value of 1.457 mg sec^{-1} in air; the drop time t was 5.07 sec. at -0.2 V and 5.46 sec. at -0.7 V in the adopted base solution. All potentials were referred to N.C.E.; the temperature was maintained constant by a Cenco thermostat at 20° C ± 0.1° C.

Reagents

All the chemical products used in this work were MERCK products of high purity.

Research details

In a first series of experiments, which is reported separately elsewhere[9], it was ascertained that, in order to avoid noticeable losses of zinc by occlusion, it is necessary to make repeated extractions of the dry residue of the sample using an ammoniacal solution of ammonium salts, before all the zinc has been extracted.

Though the zinc wave of the ammoniacal solution is well-developed and is therefore adapted for an exact reading of its height, we looked for a method that would permit the determination of all three cations from a single solution, without any separation.

The exact determination of the iron required, however, either the use of a solution acid enough to reduce to a minimum the hydrolysis of the ferric salts (which however would have compromised the determination of the zinc, its wave being developed to potentials very near those of the hydrogen ion), or the use of a solution able to form complexes of sufficient stability with the three cations to make the phenomena of hydrolysis negligible. We therefore chose citric-tartaric complexes, already used by KOZLOVA AND PORTNOV[4], and thoroughly investigated, for iron, by LINGANE[10], and this too in order to obtain completely developed iron waves, i.e. with sufficient wave-base.

A series of our experiments, which will be reported separately[11], has led, however, to the conclusion that the iron and lead waves influence each other in a rather complicated way.

The possibility of a variation within very wide limits of the iron and lead contents of the natural samples of blende led us to abandon the tartrate and citrate procedure.

After numerous attempts and further experiments, our choice finally fell on a procedure which proved to be very rapid and precise and able to reduce to a minimum the manipulations necessary to obtain the mixture for the analysis and the determination of the percentage of iron, lead and zinc in the sample.

This method is based on:

1. the rapid dissolution of a small portion of the sample by hydrochloric and nitric acids;
2. the evaporation to dryness of the solution obtained;
3. the redissolution of the dry residue in a given volume of a sodium chloride and hydrochloric acid solution for the determination only of the iron;
4. the neutralisation of the excessive acidity by an acetic acid-ammonium acetate buffer solution;
5. the direct determination of lead and zinc from the solution of reduced acidity thus obtained.

References p. 427.

Taking into account the constant and sometimes abundant quantity of lead present in the sample of blende and the low solubility of lead chloride in chloride-acid media, a nitrate solution appeared at first more suitable, so much the more that precise measurements[12] have proved that the observation of TAYLOR[13] as to the difficult interpretation of the cadmium wave in nitric solution by means of the ILKOVIC equation, is inconsistent. However, the considerable slope of the tops of the iron and lead waves, and therefore the difficulty of their visual measurement, have rendered it unadvisable to use such a solution.

The neutralisation also of the solution, after the registration of the iron and lead waves, with barium carbonate for the determination of the zinc, which had given good results in chloride solution, was obtained with difficulty in nitric solution.

The determination in buffer solution having maximum buffering power (equimolecular quantity of acetic acid and ammonium acetate) proved more suitable for lead because (on account of the difficult reproducibility of the conditions of evaporation) the different pH of the solution had a considerable influence on the form of the wave; on the other hand, the acid solution was more suitable for iron.

Procedure

0.5 g of zinc blende are heated with 5 ml of conc. hydrochloric acid, till the hydrogen sulphide is completely eliminated; 3 ml of conc. nitric acid are then added. After the complete evaporation of the acids, the residue is taken up with 2 ml conc. hydrochloric acid and again dried. The final residue is extracted by means of 2 ml *N* hydrochloric acid and 50 ml 25 % sodium chloride solution satured with gelatine *. The iron is determined in this solution, recording or measuring by the scale the variation of the current between 0 and -0.4 V (null-line procedure). The acidity of the solution is then reduced by adding 5 ml 5 *N* ammonium acetate, to which the equivalent quantity of glacial acetic acid (286 ml of acetic acid per litre of ammonium acetate) has also been previously added. The waves of lead (between -0.4 and -0.8 V) and zinc (between -0.8 and -1.25 V) are then recorded. The percentage is deduced by comparing the waves thus obtained with those of a standard solution containing ferric alum, lead nitrate and zinc acetate, dissolved in *N* hydrochloric acid and 25 % sodium chloride solution and which was treated in the same way as the sample solution under examination.

For the samples containing less than 0.5 % of lead, it was found convenient to make two sample solutions of 0.5 g.

---

* The concentration of iron in the solution should not be higher than $4 \cdot 10^{-2}$ *N*; at a greater concentration the wave of this element presents a current maximum which it is difficult to eliminate and goes down to such negative potentials as to come too near the lead wave.

The residue of the first solution is treated in the usual way and serves for the determination of the iron and zinc. The residue of the second solution is treated with 0.4 ml *N* hydrochloric acid, 10 ml 25 % sodium chloride solution, 1 ml ammonium acetate solution, some crystals of hydroxylamine hydrochloride and reheated to the boiling point to reduce the iron present to a bivalent state and therefore lowering almost to a minimum the height of the polarographic curve preceding the lead wave; this last is then recorded. After cooling the liquid, the lead percentage is calculated dividing the result obtained by 5. The record of the residual current permits us to make suitable corrections of the recorded wave-heights observed.

For the samples richer in zinc and lead, the comparison solution has to be proportionally more concentrated.

Table I shows some of the numerous results obtained.

TABLE I

COMPARISON BETWEEN CHEMICAL AND POLAROGRAPHIC DATA FOR SOME ZINC ORES SAMPLES

Sample No.	% Fe			% Pb			% Zn		
	chemical	polarographic		chemical	polarographic		chemical	polarographic	
		phot.	objec.		phot.	objec.		phot.	objec.
1	1.1	1.08	1.37	77	78	77	4.1	3.82	3.79
		1.08	1.13		80	78		3.90	—
2	2.12	2.15	2.14	1.2	1.23	1.26	10.6	10.63	10.65
		2.13	2.09		1.23	1.21		10.58	10.60
		2.10	2.11		1.20	1.23		10.53	10.53
3	1.85	1.87	1.90	0.3	0.35	0.36	2.1	1.80	1.88
		1.76	1.77		0.30	0.33		1.84	1.98
		1.80	1.80		0.31	0.33		1.82	1.93
4	1.25	1.25	1.26	2.16	2.15	2.15	56.5	56.25	57
		1.25	1.23		2.15	2.16		56.30	56

From this table it may be seen that the data of iron and lead are to be considered fully satisfactory; the apparent anomaly presented by the value 1.37 found for the objective polarographic datum of iron for sample 1, was later on accounted for on the basis of the presence of arsenic found in that sample, which in the base-solution used presents a wave situated between the iron and lead wave. Not taking into account this wave, it is evident that the determination by scale may lead to inexact and non-reproducible results, as they depend on the position of the mobile contact on the potentiometer at the moment at which the iron wave is read. As regards the determination of zinc, it must be noted that the data relating to the samples rather rich in this element have proved satisfactory (sample 2-4). The values obtained strengthen the hypothesis that the polarographic determination, adequately modified, may be satisfactory even in the case of a very high percentage of the element to be determined, which till now had been considered rather sceptically (compare the data of lead for the sample 1 and those of zinc for the sample 4).

Decidedly low, on the contrary, are the polarographic waves of zinc, compared with the chemical data, for samples containing a lower percentage of this element. And as the disingregating procedure was in both cases the same, it will still be necessary to make some further determinations in order to ascertain the causes of this disagreement. Finally, we wish to draw attention to the fact that, besides the interference provoked by the presence of arsenic in some samples, we have in some cases had to take into account the action exerted by other elements which, as is well known, are present in the blendes. The most important of them and that to which we shall limit our discussion is cadmium. Owing to the ordinary percentage of this element, its presence is revealed by the appearance of a well-developed wave which immediately follows that of lead, without having any interference with the zinc wave and which can be used under suitable conditions[14] for the application of the method of pilot ion.

SUMMARY

A polarographic method for the quantitative determination of iron, lead and zinc in some zinc ores is described. This method is based on the treatment of a small portion of the sample by hydrochloric and nitric acid, followed by the evaporation to dryness of the solution thereby obtained, the taking up of the dry residue by a hydrochloric-sodium chloride solution for the determination of iron and the neutralization of the excess acidity by an acetic acid-ammonium acetate buffer solution for the determination of lead and zinc.

Comparative results between the volumetric chemical method and the present one are reported.

RÉSUMÉ

Les auteurs proposent une méthode polarographique pour le dosage du fer, du plomb et du zinc dans les minerais de zinc. La méthode est la suivante: attaque d'une petite partie de l'échantillon par les acides chlorhydrique et nitrique, évaporation à sec de cette solution, dissolution du résidu par un mélange HCl-NaCl pour la détermination du fer et neutralisation par une solution tampon acide acétique-acétate d'ammonium pour le dosage du plomb et du zinc.

Les résultats obtenus par l'analyse volumétrique sont comparés avec les résultats obtenus par cette méthode.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Verfasser beschreiben eine polarographische Methode zur Bestimmung von Eisen, Blei und Zink in einigen Zinkerzen. Hierbei wird ein kleiner Teil der Probe mit Salz- und Salpetersäure behandelt, die Lösung zur Trockene eingedampft, der Rückstand zur Bestimmung des Eisens in Salzsäure-Natriumchlorid-Lösung gelöst und dann zur Bestimmung von Blei und Zinc mit Essigsaure-Ammoniumacetat-Puffer neutralisiert.

Die Ergebnisse der chemischen volumetrischen Methode und der hier beschriebenen polarographischen Methode werden verglichen.

References p. 427.

REFERENCES

[1] R. KRAUS AND J. V. A. NOVÁK, *Collection Czechoslov. Chem. Communs.*, 10 (1938) 534.
[2] I. M. KOLTHOFF AND J. J. LINGANE, *Polarography*, p. 339, New York, Interscience Publishers 1941.
[3] R. STRUBL, *Collection Czechoslov. Chem. Communs.*, 10 (1938) 466.
[4] A. A. KOZLOVA AND M. A. PORTNOV, *Zavodskaya Lab.*, 9 (1940) 287.
[5] R. FAVRE, *Anal. Chim. Acta*, 2 (1948) 556.
[6] S. I. SINJAKOVA, *Compt. rend. acad. sci. (U.R.S.S.)*, 29 ((N.S. 8) (1940) 376.
[7] T. V. AREF'EVA, *Trudy Vsesoyuz. Konferentsii Anal. Khim.*, 2, (1943) 463.
[8] G. A. CROWE AND W. T. BISHOP, *Trans. Am. Inst. Mining Met. Engrs.*, 169, (1946) 721.
[9] E. GAGLIARDO, *in press.*
[10] J. J. LINGANE, *J. Am. Chem. Soc.*, 68 (1946) 2448.
[11] E. GAGLIARDO, *in press.*
[12] E. GAGLIARDO, *in press.*
[13] J. K. TAYLOR, *Anal. Chem.*, 19 (1947) 370.
[14] E. GAGLIARDO, *Atti accad. nazl. Lincei, Classe sci. fis. mat. e nat.*, (VIII) 6, (1949) 80.

Received June 9th, 1950

SPECTROGRAPHIC ANALYTIC DETERMINATION OF BISMUTH IN ITS ALLOYS AFTER A PRELIMINARY CONCENTRATION

by

F. BURRIEL-MARTI AND J. RAMÍREZ-MUÑOZ

Laboratories of Analytical Chemistry of the Faculty of Science and the High Council of Scientific Research, Madrid (Spain)

INTRODUCTION

A preliminary chemical concentration of the elements to be determined by spectrographic analysis, proves particularly useful when samples of complex and variable composition are to be examined.

If a preliminary concentration is employed, two primary objectives are achieved: the elements to be analysed are relatively concentrated and isolated from other accompanying elements, since the secondary sample prepared contains them in greater concentration than the original one. If they are then subjected to spectrographic analysis, the sensitivity of the apparatus is utilized and thus, operating with isolated and concentrated elements, increased precision is obtained.

Moreover, the use of a concentration method has the advantage of decreasing or avoiding the effects of variation of composition that exist among samples and standard samples used for comparison. Thus an internal standard can be introduced under the same conditions.

Many procedures are employed as concentration methods prior to spectrographic analysis. Some authors recommend inorganic reagents of the so-called "Group Reagents" type, as well as the procedure of entrainment and coprecipitation[1-11].

The electrolytic deposition of metals on certain types of electrodes (arc or spark) has also been employed. There are frequent references in the literature to organic reagents as a means of concentration[9, 12-20].

Methods of concentration by sublimation, differential volatilization, adsorption on active plastic resins, etc., have also been suggested.

There are two tendencies in the employment of organic reagents for this chemical concentration in spectrographic analysis: to select one element to the exclusion of all the rest, or to select a group of micro-constituents from the whole of the macro-constituent elements accompanying them.

References p. 436.

SPECTROGRAPHIC ANALYSIS OF BISMUTH ALLOYS

Knowing the selectivity of certain organic reagents in the precipitation of certain metals under special pH conditions, we studied the separation and concentration of bismuth, in its alloys containing lead, by means of cupferron applied to the solutions that result from dissolving the alloy samples. The standard solutions were prepared by dissolving weighed quantities of pure metal or purified compounds containing it.

The quantitative spectrographic determination of the alloys Bi-Pb, among others, has been studied on the basis of the alloys themselves or their corresponding salts, the lead being considered as internal standard, being the constituent of the greatest percentage, and since its content is nearly 100 %, it is employed as an internal non-variable standard[21].

In non-binary alloys, consisting of three or more components, if lead is present, its concentration may vary in different types of alloys. If the lead content of these complex alloys were constant, the problem could be referred to those already studied, even if bismuth were present in large quantities, the sample being diluted by adding a known quantity of pure lead. However, a high dilution diminishes the relative percentage of bismuth in the total sample prepared, and a greater sensitivity is required in this case.

In alloys containing three or more components, a direct examination of the sample, in view of the number of the elements it contains, will give rise to spectrograms containing a large number of lines. In this case, disturbances due to the proximity of the spectral lines and influences caused by the remaining elements on the relative intensities of the line of the element under consideration are often encountered.

By isolation and concentration an element can be determined spectrographically, since these possible causes of error are diminished, especially when small concentrations of the element are in question.

According to PINKUS AND DERNIES[22], bismuth is precipitated by cupferron in acid solution, while other elements that might accompany bismuth in its alloys, for instance Pb and Cd, are precipitated by cupferron in neutral solution.

We studied the preferential recovery and concentration of bismuth in its alloys by means of cupferron in order to achieve a separation of this element under controlled pH conditions, then its spectral determination, making in addition a spectrographic determination of Pb as variable element in these alloys.

We investigated the case in which all the constituent parts of the alloys are variable; none of these could be considered as an invariable macro element suitable to be used as an internal standard. For samples of 100 mg or less of alloy in which the content of Bi varies from 1 to 10 %, a chemical test would be very difficult to achieve, and would generally give rise to errors greater than those obtained in the spectrographic process. This, therefore, was a case in which the spectrographic method is the most suitable: the determination of minor elements in samples of small volume or cases in which an analysis has to be made without appreciable alteration of the sample.

We prepared the samples in the "saline" form, and the internal standard was added in proportions 10 : 1 up to 100 : 1 (or greater).

If the whole sample is employed in the test, without separation of the component parts, and the internal standard is added in these proportions in order to act as buffer, the element to be analysed will be excessively diluted.

When in our work the Bi was isolated by precipitation, its concentration was ten times greater than if the original sample had been used.

At the same time, Bi was separated from the remaining constituents, the spectral lines of which may interfere with the lines used for the determination of Bi.

Technique

A weighed quantity of alloy containing the elements Bi, Pb, Cd, etc., (from 100 to 50 mg or less), is carefully dissolved in an acid medium (pH 0.5-1.5)*, in a volume of 100 ml; Bi is precipitated with excess (5 ml) of cupferron solution (6 %), in the cold. After filtering through an ashless filter paper, the precipitate is washed with a slightly acid solution of cupferron (0.1 %) and afterwards with distilled water.

The filter containing the precipitate is converted to a saline form of the *sulphate* type as described below. During the process the internal standard (Zn) is added and the mixture thus obtained is then spectrographically compared with synthetic standards.

The lead in the filtrate, which is accompanied by cadmium or the other metals not precipitated by cupferron, can also be determined. For this purpose the filtered solution, together with the washings, are diluted to a known volume, 1/10th of which is taken. The excess of cupferron is destroyed and after adding the internal standard (Zn), this fraction also is converted to a salt, the spectral determination being then made by means of comparison with standards of similar composition to the samples. In the way lead is determined, any other element that accompanies bismuth could be determined, if present in a concentration greater than that of the Bi. This method can also be applied in the presence of elements other than lead and cadmium, as long as they do not precipitate with the cupferron under the conditions of acidity in which bismuth is precipitated.

By using only part of the filtrate, the necessity of adding an excessive quantity of internal standard to this fraction is avoided.

---

* In order to adjust the pH before precipitation, an indicator can conveniently be used.

The quantities of the internal standard that have to be added can easily be calculated from the quantity of sample taken. A quantity in mg of the internal standard equal to the weight of the original sample can be taken for Bi contents from 1 to 10 %. For contents above 10 % this method may also be applied by taking a smaller quantity of the original samples or by diluting the Bi with a greater quantity of the internal standard.

In order to convert them into sulphates, the precipitate or the filter, or the fractions of the filtered solutions, are treated in porcelain with sulphuric acid (*pro analisi*) and with hydrogen peroxide (without residue) and are then dried.

The saline residues are immediately taken up with celluloid spatulas, and are homogenized in an agate mortar for 15 minutes. The ground mixtures are then inserted into the base electrodes of electrolytic copper which are then used for the arc.

Preparation of the standard samples

From standard solutions of salts of each of the metals, whose concentration is carefully determined by chemical methods, standards are prepared containing variable quantities of Bi, preferably from 0.1 to 10 mg of Bi for every 100 mg of Zn, as internal standard. For the additional determination of lead, standard solutions are also prepared with similar amounts of lead, Zn being again used as internal standard.

To the latter standard samples, we added sufficient Cd to give them the same composition as the test samples containing Cd. This was done so as to make the samples of wider uniformity.

Working curves and photometric methods

The working curves were prepared on the basis of synthetic standard samples and represent graphically the relation between the galvanometric deflections (for the internal standard line and the analysis line, corrected for background) and the concentrations in mg on logarithmic paper.

The lines were photometered with a Zeiss spectral line photometer. Due to the background which is found in the spectrograms, caused by the presence of Zn, correction was made by the classic Lundegårdh method. In order to obtain more precise observations for this correction, a Moll recording microphotometer was also employed. For each sample four repeat spectrograms were obtained, including in the same film the spectrograms of standards and samples. Four to 8 films containing the spectrograms of all the standard samples were developed at the same time, so that a greater number of experimental points r the tracing of the working curve was obtained.

Selection of the lines

Working with electrodes of electrolytic copper requires a careful selection of the spectral lines in order to avoid proximity or coincidence with the copper lines. Many tests were carried out with the most favourable lines, the best results with regard to reproductibility being given by lines Bi 2897.98, Pb 2873.32 and Zn 2756.45, the latter as line of internal standard. (Wave lengths according to the Tables of KAYSER AND RITSCHL.)

Employing these lines we obtained working curves of sufficient sensitivity.

Selection of best conditions

The curve of recovery of Bi by means of cupferron was determined by chemical methods at different values of pH; practically total recovery was found for pH greater than 0.5.

We subsequently carried out tests of precipitation at different pH values by means of cupferron (6 % aqueous solution) on test solutions containing bismuth, lead and cadmium, varying their relative proportions, the method of operation, etc. Precipitating in an acid medium at pH above 1.5 we obtained bismuth precipitates which were contaminated by the other metals.

The precipitation curve of the metallic ions by organic reagents, as a function of pH, have in general ascending branches which are more or less pronounced with increasing pH. Sometimes these curves overlap over a certain interval, and the accompanying elements appear in greater or smaller proportion along with the element which is selectively precipitated.

We may indicate as best for the selective precipitation of bismuth, especially in the presence of lead and cadmium, the pH zone 0.5-1.5, where the recovery is approximately 100 % and no precipitation of other elements occurs. In extreme cases, in which lead and other elements appear along with bismuth, owing to a defect during the process of precipitation, these impurities can be determined by reference to the same internal standard which is employed in the two fractions.

The recovery of bismuth in the pH zone 0.5-1.5 has been proved spectrally by using iron as internal standard, under conditions which we previously established, precipitating iron and bismuth together and making colorimetric determination of the iron contents of the fractions, in order to avoid errors due to fractional precipitation. In this case we employed iron as variable internal standard.

Apparatus and working conditions

To measure pH we used the BECKMAN pH-electrometer, Type G, with a glaselectrode No. 290 and a calomel electrode No. 270 (National Technical Laboras tories, U.S.A.) and buffer solutions for its adjustment with a variation of ± 0.01 at 25°.

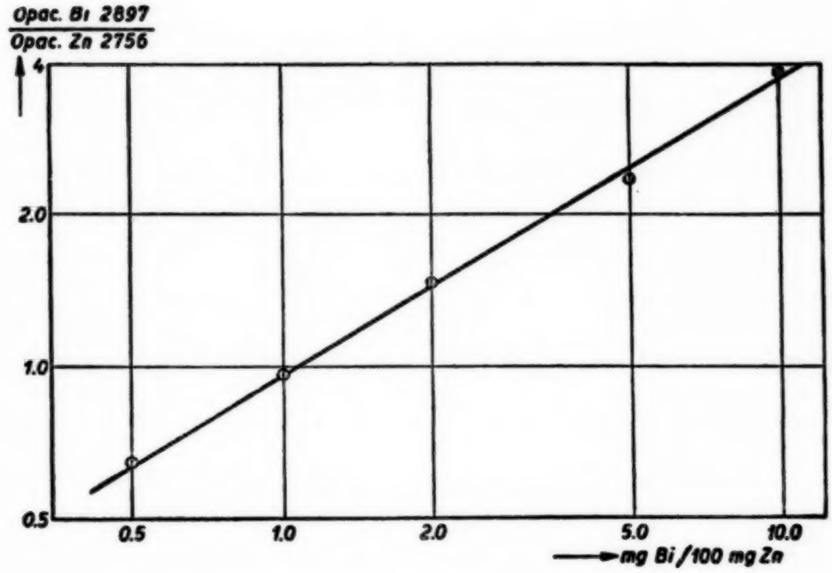


Fig. 1. Working curve for Bi (corrected for background)

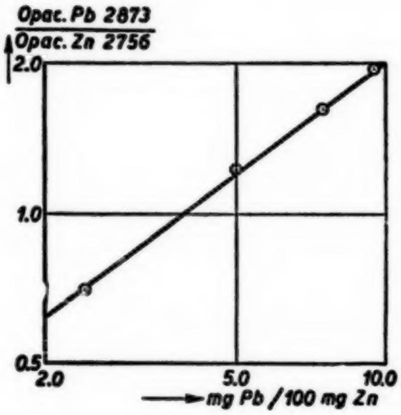


Fig. 2. Working curve for Pb (corrected for background)

References p. 436.

TABLE I

No.	Taken mg	Found mg
I	Bi 1.0	0.9 0.9 1.1 0.9
	Pb 80	81
II	Bi 1.0	1.2 1.0_5
	Pb 60	63
III	Bi 4.0	4.2 4.7
	Pb 80	72
IV	Bi 5.0	5.3 5.2 5.5 4.9
	Pb 90	93
V	Bi 5.0	5.3 5.1
	Pb 70	70 76
VI	Bi 7.0	7.3 6.9
	Pb 15	16
VII	Bi 10.0	10.2 10.8 10.1 9.8
	Pb 30	32
VIII	Bi 10.0	10.4 10.6
	Pb 20	23 21

Note for the table: Cd standard solution is added in order to have in 100 ml of solution 100 mg of metals (Bi + Pb + Cd = 100 mg).

Only Bi and Pb are determined.

References p. 436.

As spectral apparatus we employed the FERY type spectrograph of quartz optic, LITTROW system, medium dispersion with a working range from 6700 Å to 2200 Å in 22 cm, and slit width, 0.02 mm. We worked with 120-125 V.D.C., a tension of 32.5 V between the electrodes at the arc and a current of 4 amp. The electrodes were 2 mm from each other.

Arcing by means of an auxiliary electrode: The exposures lasted three minutes, so that the electrode was consumed jointly with the sample.

We used electrodes of electrolytic copper of high spectral purity, which we verified by counting the lines. Copper wire of two sections was employed: 5 mm diameter for the anode rods and 2 mm for the cathode rods as microelectrodes[23], to avoid oscillation of the arc during arcing in order to obtain greater reproducibility.

Panchromatic GEVAERT film was used, whose blackening curves have been previously calculated for given wave lenghts[24]. It was developed with NAMIAS developer (metol-hydroquinone) at 18° for 5 minutes, with constant stirring.

The exposed films (24 cm long) were put in a metallic chassis which was introduced into the working chamber of a developing apparatus constructed to our design; this enabled all stages of development of the film to be carried out at a constant temperature (thermostatic bath) and in darkness within the enclosure of the apparatus, so that the operation could be carried out in the fully lighted laboratory, The results are given in Table I.

RESULTS

We have tried out the proposed technique with a number of synthetic samples, in which Bi was determined in the presence of variable quantities of Pb and Cd. The results are given in Table I.

SUMMARY

A study of the spectrographic quantitative determination of Bi in its alloys containing lead and other elements in varying concentrations, after a preliminary selective separation and concentration of Bi by means of cupferron, is described.

The work was carried out with a spectrograph of medium dispersion, FERY (LITTROW) system. The bismuth concentrate was applied to the arc in the form of a solid *sulphate*. The method for the determination of the lead content of the samples is indicated.

RESUMEN

Se verifica un estudio de la determinación espectrográfica cuantitativa del Bi en sus aleaciones conteniendo plomo y otros elementos en concentraciones variables, haciendo una previa separación selectiva y concentración del Bi por medio del cupferron.

Se ejecutan los trabajos con un espectrógrafo de dispersión media sistema FERY, utilizando muestras sólidas tipo sulfato.

Se indica el método para la determinación secundaria del plomo contenido en las muestras.

References p. 436.

RÉSUMÉ

Les auteurs ont effectué une étude de la détermination spectrographique quantitative du bismuth dans ses alliages avec le plomb et d'autres éléments, en concentrations variables; pour cela, on sépare et on concentre au préalable le bismuth par le cupferron.

Le travail a été exécuté avec un spectrographe, système Fery (Littrow), en dispersion moyenne; on utilise des échantillons solides sous forme de sulfate. Les auteurs indiquent aussi la méthode pour la détermination du plomb contenu dans les échantillons.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Verfasser beschreiben ihre Untersuchung der quantitativen spectrographischen Bestimmung von Bi in seinen Legierungen, welche Blei und andere Elemente in verschiedenen Konzentrationen enthalten; hiebei wird das Bi zuerst mit Cupferron selektiv abgetrennt und konzentriert.

Die Arbeit wurde mit einem Fery (Littrow) Spektrograph mittlerer Dispersion ausgeführt. Das Wismuthkonzentrat wurde in fester Form als *Sulfat* in den Bogen gebracht. Die Methode zur Bestimmung des Bleigehaltes der Proben wird ebenfalls angegeben.

REFERENCES

[1] J. Cholak, *Ind. Eng. Chem. (Anal. Ed.)*, 7 (1935) 287.
[2] J. Cholak, *Ind. Eng. Chem. (Anal. Ed.)*, 9 (1937) 26.
[3] B. Park and E. J. Lewis, *Ind. Eng. Chem. (Anal. Ed.)*, 7 (1935) 182.
[4] A. P. Vanselow and B. M. Laurance, *Ind. Eng. Chem. (Anal. Ed.)*, 8 (1936) 240.
[5] D. A. Harper and N. Strafford, *J. Soc. Chem. Ind.*, 61 (1942) 74.
[6] W. Geilmann and K. Brunger, *Z. anorg. Chem.*, 196 (1931) 312.
[7] K. Cruse and H. Schubert, *Z. anal. Chem.*, 105 (1936) 241.
[8] W. Siemeister, *Z. anal. Chem.*, 105 (1936) 1.
[9] L. W. Strock and S. Drexler, *J. Opt. Soc. Am.*, 31 (1941) 167.
[10] B. Park and E. J. Lewis, *Ind. Eng. Chem. (Anal. Ed.)*, 5 (1933) 182.
[11] A. G. Scobie, *Ind. Eng. Chem. (Anal. Ed.)*, 15 (1943) 79.
[12] F. Rohner, *Helv. Chim. Acta*, 21 (1938) 23.
[13] D. M. Hubbard, *Ind. Eng. Chem. (Anal. Ed.)*, 12 (1940) 768.
[14] R. A. Wolfe and R. G. Fowler, *J. Opt. Soc. Am.*, 35 (1945) 86.
[15] J. Cholak and D. M. Hubbard, *Ind. Eng. Chem. (Anal. Ed.)*, 16 (1944) 333.
[16] P. Fischer, R. Spiers and P. Lisan, *Ind. Eng. Chem. (Anal. Ed.)*, 16 (1944) 607.
[17] S. H. Wilson and M. Fieldes, *Analyst*, 69 (1944) 12.
[18] R. O. Scott and R. L. Mitchell, *J. Soc. Chem. Ind.*, 62 (1943) 4.
[19] R. L. Mitchell and R. O. Scott, *J. Soc. Chem. Ind.*, 66 (1947) 330.
[20] R. L. Mitchell and R. O. Scott, *Spectrochim. Acta*, 3 (1948) 367.
[21] A. Rodriguez, *Thesis*, Madrid (1948).
[22] A. Pinkus and J. Dernies, *Bull. soc. chim. Belg.*, 37 (1928) 267.
[23] F. Burriel and A. Rodriguez, *Ann. soc. e. fis. quim.*, XLV (B) (1949) 1395.
[24] F. Burriel and A. Rodriguez, *Ann. soc. e. fis. quim.*, XLV (B) (1949) 1405.

Received February 24th, 1950

INTERNATIONAL CONGRESS ON ANALYTICAL CHEMISTRY IN 1952

Considerable progress has been made in connection with the arrangements for the International Congress on Analytical Chemistry which is to be held in Great Britain in 1952.

It has been decided that the meetings shall be held in Oxford, commencing on 4th September. Accommodation will normally be provided in Colleges but some Hotel accommodation will also be available. The technical sessions will take place in one of the main University buildings.

The period of the Congress will include a week-end and excursions and visits will be planned to take place during this period.

The arrangements for the Congress are in the hands of a General Committee representing a wide variety of interests and under the Chairmanship of the President of the Royal Society, Sir ROBERT ROBINSON, O.M.

The scope of the Congress is under active consideration by an Executive Committee, under the Chairmanship of the President of the Society of Public Analysts and Other Analytical Chemists, Mr. G. TAYLOR, M.B.E., F.R.I.C., and further details of this and other matters will be published in due course.

It is expected that a meeting of the Board of Section V, Analytical Chemistry, of the International Union of Pure and Applied Chemistry, will be held in Oxford during the same week. Sir IAN HEILBRON, F.R.S., is Honorary President and Professor C. J. VAN NIEUWENBURG President, of this Section of the International Union.

Sir WALLACE AKERS, C.B.E., is Honorary Treasurer of the Congress and the Honorary Secretary is Mr. R. C. CHIRNSIDE, F.R.I.C., Research Laboratories, The General Electric Co. Ltd. Wembley, England.

LE COMITÉ DE THERMODYNAMIQUE ET DE CINÉTIQUE ÉLECTROCHIMIQUES

A la suite de travaux effectués au cours de ces dernières années en ce qui concerne l'étude théorique et expérimentale de la thermodynamique et de la cinétique électrochimiques, des recherches relatives à l'électrochimie et à certaines de ses applications (particulièrement en corrosion) se développent dans différents pays sur des bases nouvelles. De telles recherches permettent d'obtenir, souvent très rapidement, des résultats présentant un intérêt scientifique et technique considérable.

Au cours d'une réunion qui s'est tenue les 28, 29 et 30 Mars 1949 à l'Université de Bruxelles, quelques chimistes et électrochimistes anglais, belges, français et hollandais ont créé une nouvelle organisation internationale désignée sous l'appellation de:

Comité de Thermodynamique et de cinétique Electrochimiques.

Le but de ce comité est de faciliter et de promouvoir la collaboration internationale en thermodynamique et en cinétique électrochimiques. Les membres du comité accompliront activement des recherches dans ce domaine ; ils consentiront à orienter certaines de leurs recherches dans des directions définies lors des réunions du comité. Dans chacun des pays où une collaboration sera assurée, un Délégué sera chargé de la coordination des différentes activités dans le cadre du programme du comité.

Le Bureau du Comité est actuellement composé comme suit:

P. van Rysselberghe —	Président et Délégué général pour l'Amérique	(Université d'Oregon)
M. Pourbaix —	Secrétaire	(Université de Bruxelles)
A. Juliard —	Vice-Président	(Université de Bruxelles)

Secrétariat du Comité: Université de Bruxelles, 50, Avenue F. D. Roosevelt, Bruxelles.

Les délégués nationaux sont actuellement:

Australie :	A. Walkley	(Melbourne)
Belgique :	A. Juliard	(Bruxelles)
Canada :	F. E. W. Wetmore	(Toronto)
Espagne :	E. Jimeno	(Espagne)
Etats-Unis :	P. van Rysselberghe	(Eugene, Oregon)
France :	G. Charlot	(Paris)
	G. Valensi	(Poitiers)
Grande-Bretagne :	T. P. Hoar	(Cambridge)
Italie :	R. Piontelli	(Milan)
Norvège :	A. B. Winterbottom	(Trondheim)
Pays-Bas :	W. G. Burgers	(Delft)
Suède :	S. Brennert	(Stockholm)
Suisse :	K. Hubert	(Berne)
Tchéco-Slovaquie :	J. Heyrovsky	(Prague)

Le programme de travail du „Comité" est actuellement le suivant:

1) *Préparation d'un „Atlas d'Equilibre Electrochimique".*
2) *Etude générale du comportement électrochimique des différents métaux et métalloides en présence des solutions aqueuses, et détermination systématique des "courbes de polarisation" des réactions électrochimiques.*
3) *Applications à l'étude de la corrosion.*
4) *Applications à l'Etude et à l'Enseignement de la Chimie Générale et de la Chimie Analytique.*
5) *Applications à l'Etude de phénomènes électrolytiques.*

La deuxième réunion du "Comité de Thermodynamique et de Cinétique Électrochimiques" s'est tenue du 18 au 21 Septembre 1950 à Milan et Pallanza (Italie) et était organisée par M. ROBERTO PIONTELLI, professeur à l'École Polytechnique de Milan.

JOURNÉES INTERNATIONALES DE L'ANALYSE ET DES ESSAIS

Des *Journées Internationales de l'Analyse et des Essais* se tiendront à Paris, du 20 au 24 Novembre 1950, à la Maison de la Chimie.

Elles sont organisées par la *Société de Chimie Industrielle* avec le concours du *Groupement Technique de l'Analyse et des Essais.*

Les conférences plénières, données par d'éminentes personnalités de diverses nationalités, feront le point de différentes techniques.

Des exposés généraux permettront, à l'intérieur de chaque Section, de dégager les nouvelles tendances.

Enfin, des communications apporteront des précisions originales sur des points particuliers.

Les travaux de ces Journées seront répartis dans les cinq Sections suivantes :

— Appareillage de laboratoire.
— Techniques Physico-Chimiques.
— Analyse chimique minérale.
— Analyse chimique organique.
— Analyse Biochimique et Hygiène.

Une *exposition générale de matériel de laboratoire et d'appareils de contrôle industriel* complétera ces Journées du 18 au 24 Novembre.

Les plus récents appareils construits dans le monde entier y seront présentés.

Tous renseignements peuvent être obtenus à la Société de Chimie Industrielle, 28, rue Saint-Dominique, Paris VII — Tél. INV. 10-73.

INCLUSION OF THE LESS FAMILIAR ELEMENTS IN A SMALL-SCALE NON-H_2S SCHEME OF ANALYSIS

by
HAMED EL-BADRY, FRANCIS R. M. McDONNELL,
AND CECIL L. WILSON
Microchemistry Laboratory, Chemistry Department,
The Queen's University of Belfast
(Northern Ireland)

A recent review of schemes of qualitative inorganic analysis[1] shows that relatively few of the published schemes extend their scope beyond the twenty-one "common" elements, lead, silver, mercury, tin, antimony, arsenic, copper, bismuth, cadmium, iron, aluminium, chromium, manganese, cobalt, nickel, zinc, calcium, strontium, barium, sodium and potassium, with the addition of ammonium. Schemes involving only these elements can have little more than an academic usefulness owing to the altering implication of the term "common" in this connection in recent years.

Comprehensive schemes including many of the rarer elements have been proposed[2]. Such schemes generally include more of the elements than would be met with in certain branches of analysis. In addition, they depend on the use of gaseous hydrogen sulphide. In the review already mentioned[1] it has been shown that it would be an advantage, especially in small-scale analysis, to avoid the use of this reagent. The non-H_2S scheme of MEE[3] adapted to the small scale by BELCHER AND BURTON[4] refers only to the common elements, but provides a useful basis for development. It was felt that if this scheme were extended to include the metals cerium, molybdenum, thorium, titanium, tungsten, uranium, vanadium and zirconium, its field of usefulness would be very considerably widened. Consequently experiments have been carried out to investigate the behaviour of the ions of these metals when dealt with according to the BELCHER AND BURTON scheme.

The additional metals have now been successfully placed in the scheme, which has in consequence required certain modifications. The extended scheme of analysis is given in this paper.

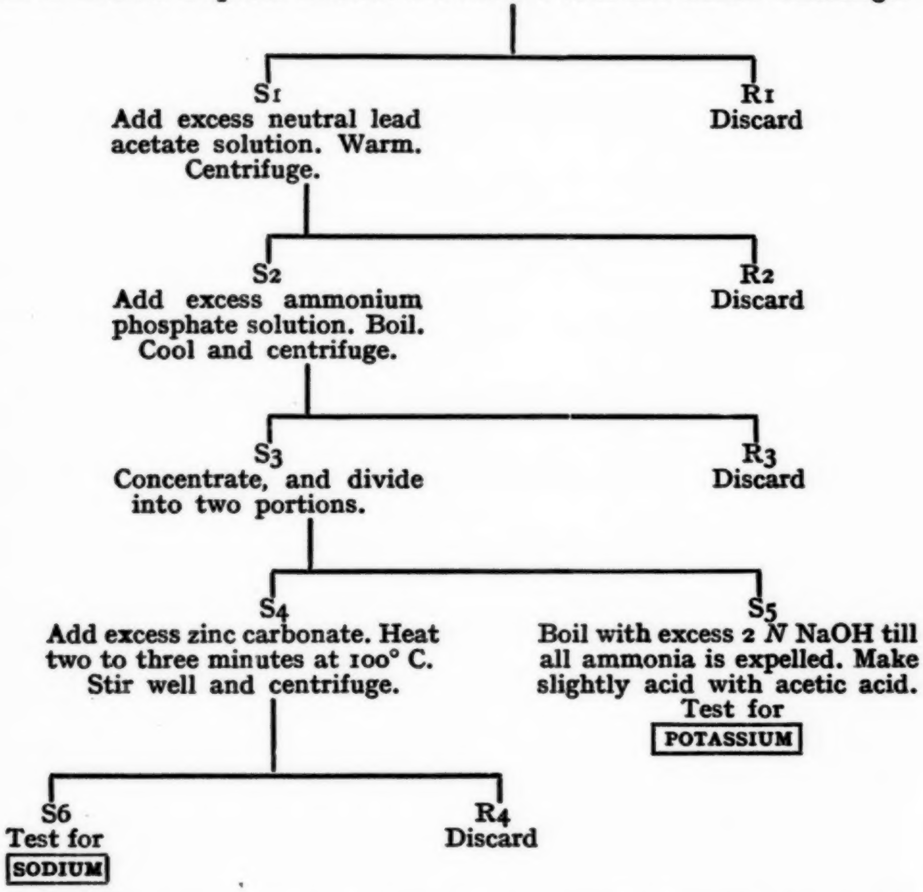
Although many years must pass before any such scheme undergoes the severe degree of testing which has been accorded to the H_2S method of separation stemming from the work of FRESENIUS, the operations described here have been tested as thoroughly as possible using binary, ternary and a number of more complex mixtures, and for these the scheme has proved quite satisfactory.

Confirmatory tests are in most cases carried out according to established procedures, and will not be given in detail unless an important modification has been made in the mode of testing. Reference to the tests will be given by means of a distinguishing letter together with a page number. The lettering used is indicated in the footnote*.

The techniques of analysis used are in general those described elsewhere[5], and again are not given in detail.

GROUP I

Evaporate a portion of the original solution to dryness with a few drops of 10 *N* HCl on a spoon. Extract the residue with hot water. Centrifuge.



S1
Add excess neutral lead acetate solution. Warm. Centrifuge.

R1
Discard

S2
Add excess ammonium phosphate solution. Boil. Cool and centrifuge.

R2
Discard

S3
Concentrate, and divide into two portions.

R3
Discard

S4
Add excess zinc carbonate. Heat two to three minutes at 100° C. Stir well and centrifuge.

S5
Boil with excess 2 *N* NaOH till all ammonia is expelled. Make slightly acid with acetic acid. Test for **POTASSIUM**

S6
Test for **SODIUM**

R4
Discard

---

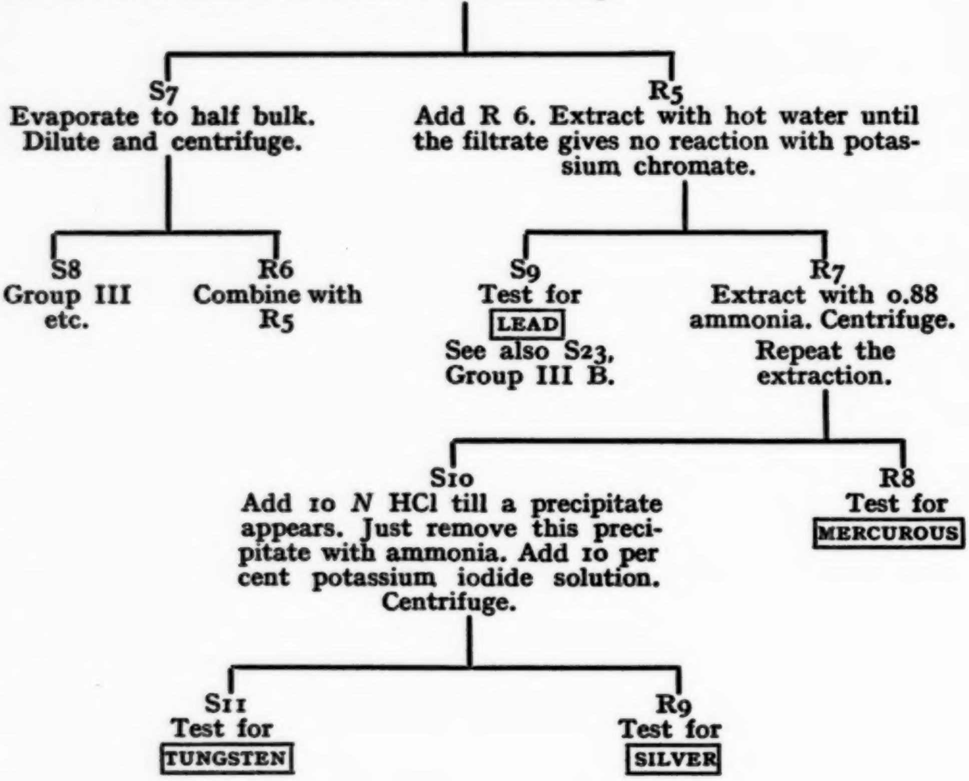
*B: R. Belcher and C. L. Wilson, *Qualitative Inorganic Microanalysis* (Longmans, London 1946)
C: E. M. Chamot and C. W. Mason, *Handbook of Chemical Microscopy*, Vol. II, 2nd Ed. (Wiley, New York 1940)
F: F. Feigl, *Qualitative Analysis by Spot Tests*, 3rd Ed. (Elsevier, New York/Amsterdam 1946)
W: C. L. Wilson, *An Introduction to Microchemical Methods* (Methuen, London 1938)
X: P. E. Wenger *et al.*, Second Report, *Reagents for Qualitative Inorganic Analysis* (Elsevier, New York/Amsterdam 1948)

Confirmatory tests Group I

Sodium: I. Uranyl acetate test. C, 51.
II. Zinc uranyl acetate test. C, 52.
Potassium: I. Sodium cobaltinitrite test. B, 47.
II. Sodium 2-chloro-3-nitrotoluene-5-sulphonate test. B, 47.
III. Dipicrylamine test. B, 47.

GROUP II

Treat 3-4 drops of the original solution with 10 *N* HCl in a cone. Heat just below 100° C for five minutes. Cool and centrifuge.


S7
Evaporate to half bulk. Dilute and centrifuge.
R5
Add R 6. Extract with hot water until the filtrate gives no reaction with potassium chromate.
S8
Group III etc.
R6
Combine with R5
S9
Test for
LEAD
See also S23, Group III B.
R7
Extract with 0.88 ammonia. Centrifuge. Repeat the extraction.
S10
Add 10 N HCl till a precipitate appears. Just remove this precipitate with ammonia. Add 10 per cent potassium iodide solution. Centrifuge.
R8
Test for
MERCUROUS
S11
Test for
TUNGSTEN
R9
Test for
SILVER

Confirmatory tests Group II

Lead: I. Dithizone test. X, 20, using 2 drops of S9 and 1 drop of reagent.
II. Potassium iodide test. B, 23.

Mercurous: I. Dissolve R8 in bromine water containing a little bromine. Expel excess bromine. Transfer the solution to a clean copper foil. The appearance of a grey spot which on polishing becomes silvery confirms mercury.

II. Black colour of R8 confirms mercurous.

Tungsten: I. Stannous chloride test. May be carried out according to C, 252, using 25 per cent stannous chloride in 10 *N* HCl. The reagent is prepared according to X, 84. The test is more sensitive if the reagent is drawn in a narrow channel across the dried film.

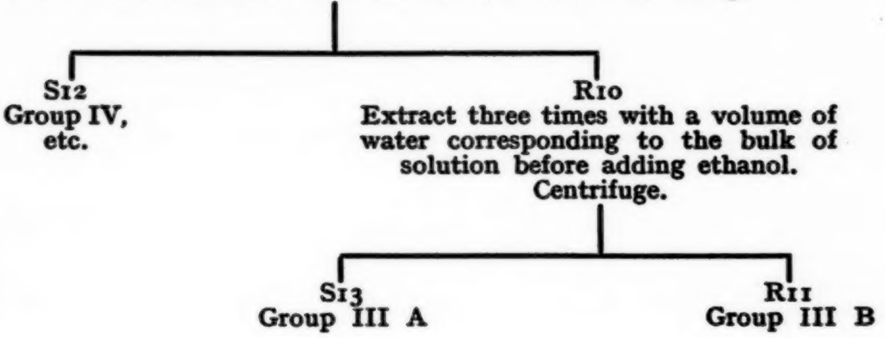
II. Zinc dust test. C, 252.

Silver: I. R9 is dissolved in 5 per cent potassium cyanide solution and tested with *p*-dimethylaminobenzalrhodanine, B, 21.

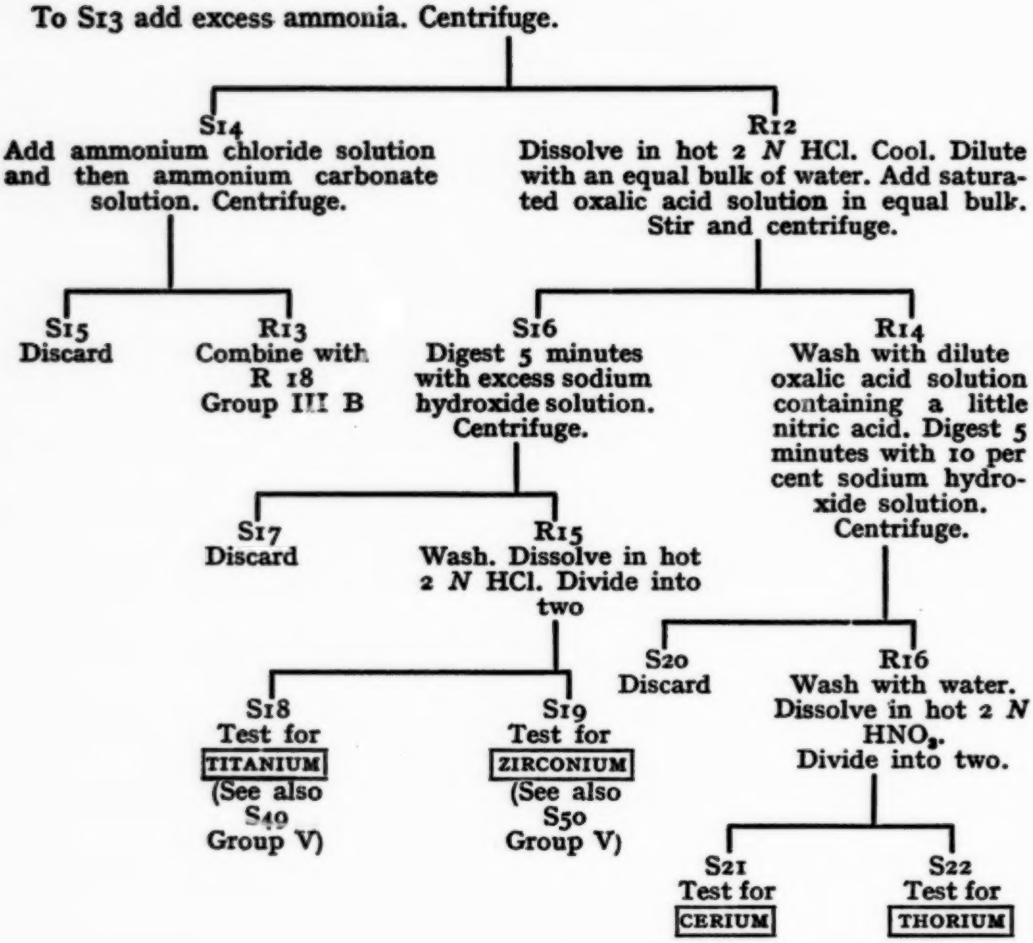
II. Reduce R9 to silver and test with potassium chromate, according to B, 19.

GROUP III

Evaporate S8 to the original bulk if necessary. Add an equal volume of saturated sodium sulphate solution. Add an amount of ethanol equivalent to twice the bulk of the combined solution. Heat, cool and centrifuge.


S12
Group IV, etc.
R10
Extract three times with a volume of water corresponding to the bulk of solution before adding ethanol. Centrifuge.
S13
Group III A
R11
Group III B

GROUP III A



To S13 add excess ammonia. Centrifuge.

S14
Add ammonium chloride solution and then ammonium carbonate solution. Centrifuge.

S15
Discard

R13
Combine with R 18 Group III B

R12
Dissolve in hot 2 *N* HCl. Cool. Dilute with an equal bulk of water. Add saturated oxalic acid solution in equal bulk. Stir and centrifuge.

S16
Digest 5 minutes with excess sodium hydroxide solution. Centrifuge.

S17
Discard

R15
Wash. Dissolve in hot 2 *N* HCl. Divide into two

S18
Test for **TITANIUM** (See also S49 Group V)

S19
Test for **ZIRCONIUM** (See also S50 Group V)

R14
Wash with dilute oxalic acid solution containing a little nitric acid. Digest 5 minutes with 10 per cent sodium hydroxide solution. Centrifuge.

S20
Discard

R16
Wash with water. Dissolve in hot 2 *N* HNO_3. Divide into two.

S21
Test for **CERIUM**

S22
Test for **THORIUM**

Confirmatory tests Group III A

Titanium
I. Hydrogen peroxide test. F, 150.
II. Evaporate S18 to dryness, take up in water and test the solution with pyrocatechol. F, 150.

Zirconium:
I. Alizarin-S test. X, 151.
II. To a second portion of S19 add dilute sulphuric acid in equal volume, excess hydrogen peroxide, and ammonium phosphate solution. A white flocculent precipitate on warming indicates zirconium.

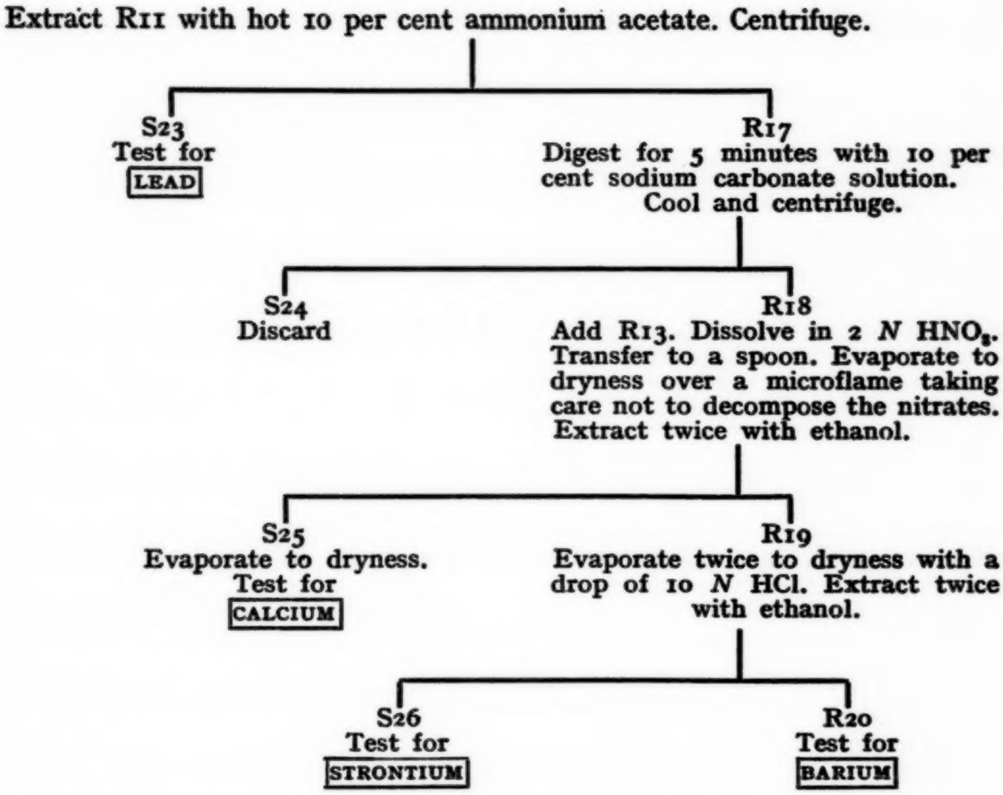
Cerium:
I. Hydrogen peroxide test. F, 160.
II. Benzidine test. F, 161.

References p. 452.

Thorium: I. Treat a portion of S22 with twice the bulk of 10 *N* HNO_3 and the same amount of saturated potassium iodate solution. A white precipitate indicates thorium.

II. Centrifuge, separate and wash the iodate precipitate, suspend in 10 *N* HCl and evaporate to dryness. Dissolve residue in water and test with alizarin. X, 155.

GROUP III B



Extract R11 with hot 10 per cent ammonium acetate. Centrifuge.

S23 Test for LEAD

R17 Digest for 5 minutes with 10 per cent sodium carbonate solution. Cool and centrifuge.

S24 Discard

R18 Add R13. Dissolve in 2 *N* HNO_3. Transfer to a spoon. Evaporate to dryness over a microflame taking care not to decompose the nitrates. Extract twice with ethanol.

S25 Evaporate to dryness. Test for CALCIUM

R19 Evaporate twice to dryness with a drop of 10 *N* HCl. Extract twice with ethanol.

S26 Test for STRONTIUM

R20 Test for BARIUM

Confirmatory tests Group III B

Lead: See Group II.

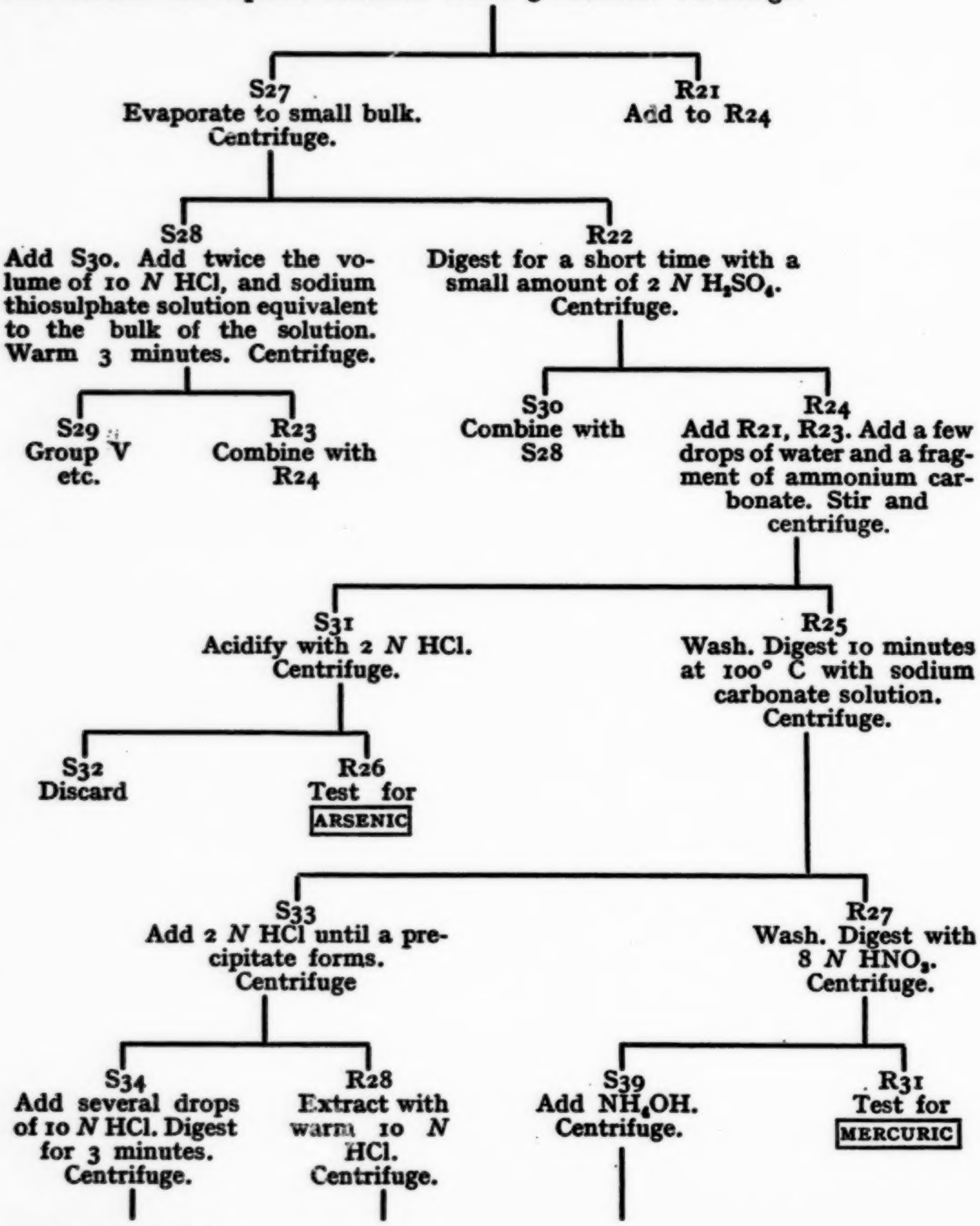
Calcium: I. Potassium ferrocyanide test. B, 44.
II. Ammonium oxalate test. B, 44.

Strontium: I. Sodium rhodizonate test. B, 45.
II. Potassium dichromate test. B, 45.

Barium: I. Sodium rhodizonate test. B, 45.
II. Potassium dichromate test. B, 45.

GROUP IV

Evaporate S12 to expel ethanol. Add a few crystals of tartaric acid. Add ammonia carefully until ammoniacal, and then 2 N HCl until any precipitate formed just redissolves or the solution is slightly acid. Add an equal volume of 10 per cent sodium thiosulphate solution. Warm 3 minutes. Centrifuge.



S27
Evaporate to small bulk. Centrifuge.

R21
Add to R24

S28
Add S30. Add twice the volume of 10 N HCl, and sodium thiosulphate solution equivalent to the bulk of the solution. Warm 3 minutes. Centrifuge.

R22
Digest for a short time with a small amount of 2 N H_2SO_4. Centrifuge.

S29
Group V etc.

R23
Combine with R24

S30
Combine with S28

R24
Add R21, R23. Add a few drops of water and a fragment of ammonium carbonate. Stir and centrifuge.

S31
Acidify with 2 N HCl. Centrifuge.

R25
Wash. Digest 10 minutes at 100° C with sodium carbonate solution. Centrifuge.

S32
Discard

R26
Test for ARSENIC

S33
Add 2 N HCl until a precipitate forms. Centrifuge

R27
Wash. Digest with 8 N HNO_3. Centrifuge.

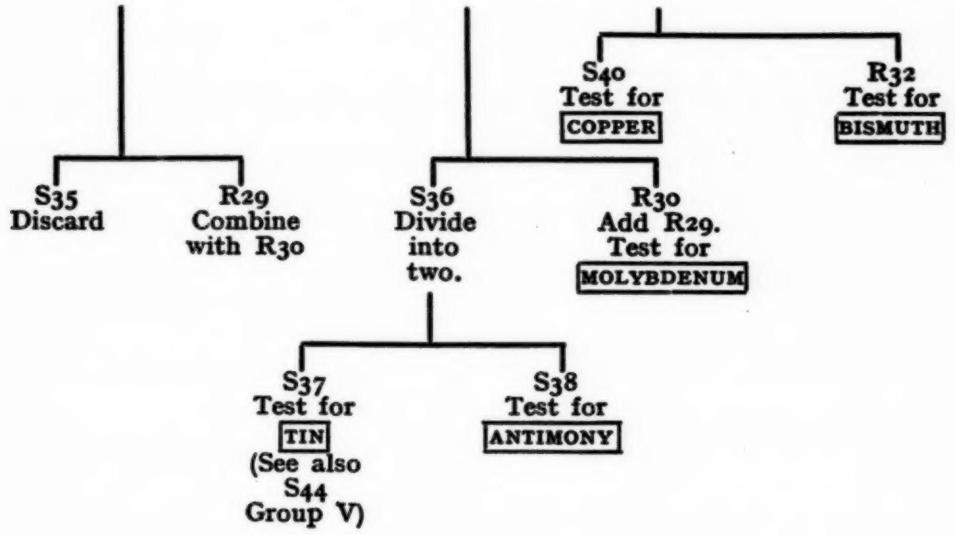
S34
Add several drops of 10 N HCl. Digest for 3 minutes. Centrifuge.

R28
Extract with warm 10 N HCl. Centrifuge.

S39
Add NH_4OH. Centrifuge.

R31
Test for MERCURIC

References p. 452.


S40
Test for
COPPER
R32
Test for
BISMUTH
S35
Discard
R29
Combine
with R30
S36
Divide
into
two.
R30
Add R29.
Test for
MOLYBDENUM
S37
Test for
TIN
(See also
S44
Group V)
S38
Test for
ANTIMONY

Confirmatory tests Group IV

Arsenic: I. Ammonium molybdate test. B, 36.
II. Dissolve a portion of R26 in sodium hydroxide solution. Add aluminium foil and warm. Arsine is evolved, which blackens silver nitrate paper.

Mercuric: I. Dissolve in bromine water and test on copper foil as for mercurous (Group II).
II. Stannous chloride and aniline test. B, 37.

Copper: I. α-Benzoinoxime test. B, 38.
II. Rubeanic acid test. B, 38.

Bismuth: I. Thiourea test. B, 38.
II. Dimethylglyoxime test. B, 38.

Molybdenum: I. Dissolve R30 in hot 2 *N* nitric acid and neutralise with ammonia. Test a portion of this solution with potassium thiocyanate and stannous chloride. X, 78.
II. Test the remaining portion of the solution from I with phenylhydrazine. X, 79.

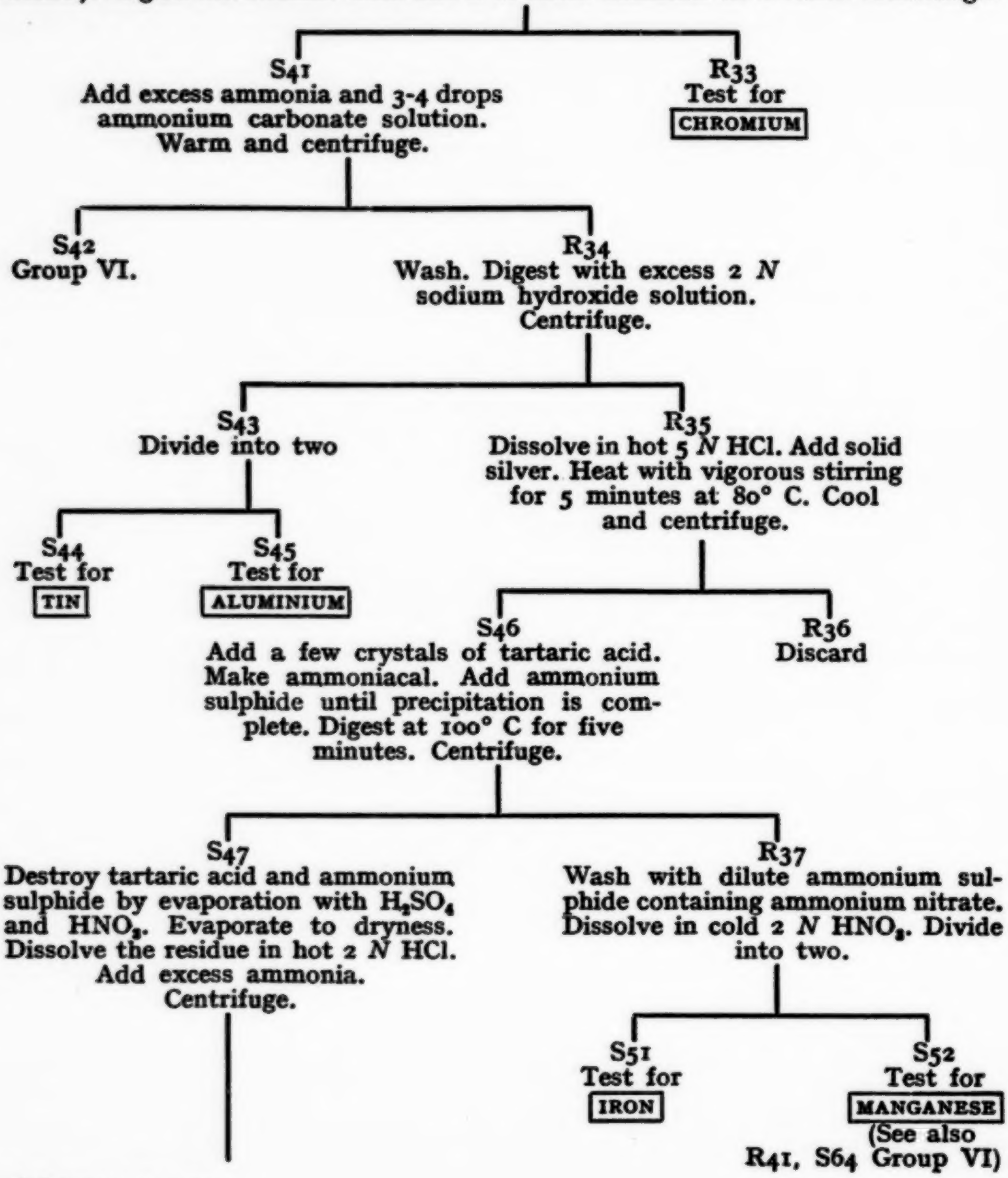
Tin: I. Cacotheline test. B, 35.
II. Mercuric chloride test. F, 89.

Antimony: I. Dilute one drop of S38 with 2 drops of water. Place a drop of this solution on silver foil and add a piece of tin foil. Black stain indicates antimony.
II. Rhodamine-B test. B, 36.

References p. 452.

GROUP V

Evaporate S29 to small bulk. Add three to four drops of 36 N H_2SO_4 and evaporate to white fumes. Add two to three drops of 16 N HNO_3 and evaporate again to white fumes. Continue the process of alternate evaporations with sulphuric and nitric acids until the solution no longer darkens when white fumes are evolved. Then evaporate nearly to dryness. Add two to three drops of 16 N HNO_3 and evaporate completely to dryness (using a larger flame on the microburner). Digest the residue with hot 2 N HCl. Transfer to a cone. Centrifuge.



S41
Add excess ammonia and 3-4 drops ammonium carbonate solution. Warm and centrifuge.

R33
Test for
CHROMIUM

S42
Group VI.

R34
Wash. Digest with excess 2 N sodium hydroxide solution. Centrifuge.

S43
Divide into two

R35
Dissolve in hot 5 N HCl. Add solid silver. Heat with vigorous stirring for 5 minutes at 80° C. Cool and centrifuge.

S44
Test for
TIN

S45
Test for
ALUMINIUM

S46
Add a few crystals of tartaric acid. Make ammoniacal. Add ammonium sulphide until precipitation is complete. Digest at 100° C for five minutes. Centrifuge.

R36
Discard

S47
Destroy tartaric acid and ammonium sulphide by evaporation with H_2SO_4 and HNO_3. Evaporate to dryness. Dissolve the residue in hot 2 N HCl. Add excess ammonia. Centrifuge.

R37
Wash with dilute ammonium sulphide containing ammonium nitrate. Dissolve in cold 2 N HNO_3. Divide into two.

S51
Test for
IRON

S52
Test for
MANGANESE
(See also R41, S64 Group VI)

S48
Discard

R38
Dissolve in hot 2 *N* HCl. Divide into two.

S49
Test for
TITANIUM
(See also S18)

S50
Test for
ZIRCONIUM
(See also S19)

Confirmatory tests Group V

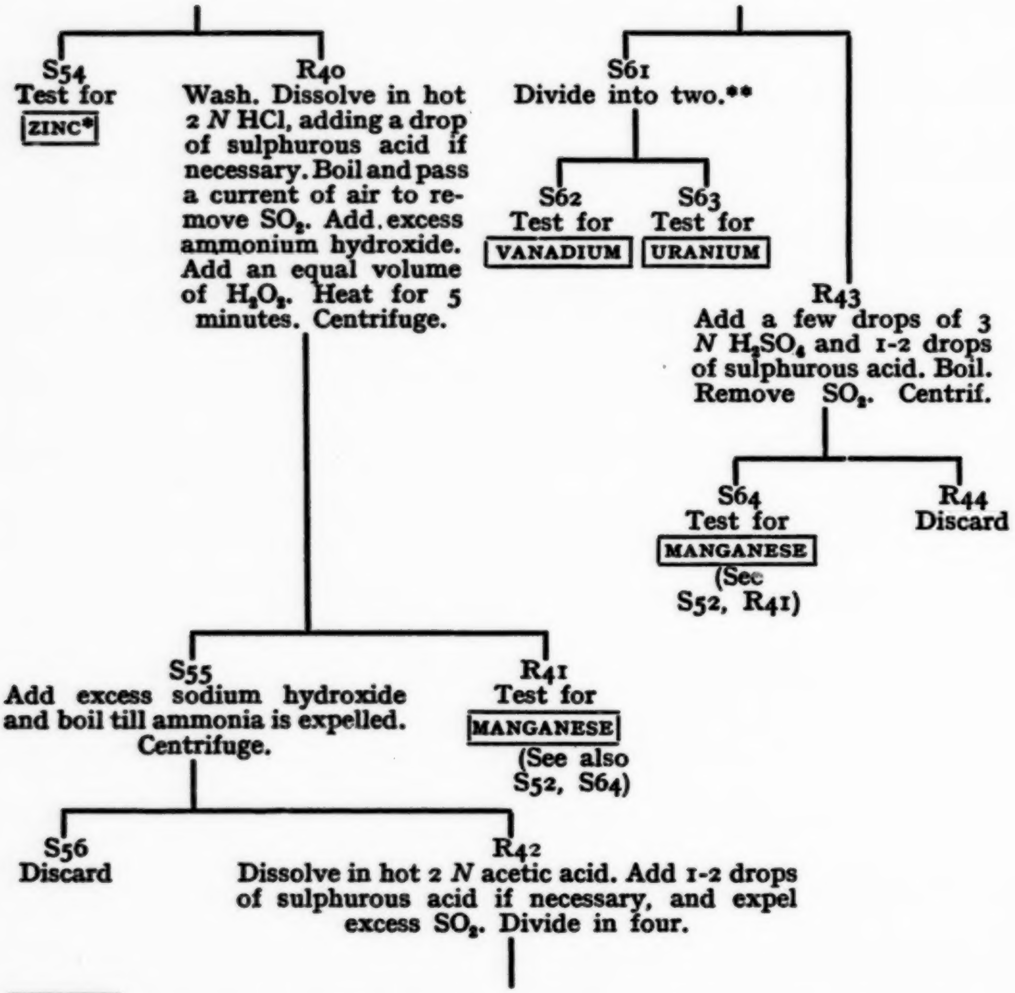
Chromium:	I.	Lead nitrate test. B, 41. Use acetic acid in preference to nitric acid for acidifying the chromate solution.
	II.	Diphenylcarbazide test. B, 41.
Tin:		See Group IV.
Aluminium:	I.	Aluminon test. B, 40.
	II.	Alizarin-S test. B, 40.
Iron:	I.	Potassium ferrocyanide test. B, 41. A more intense colour is developed if the solution is first completely oxidised to the ferric condition with a drop of hydrogen peroxide solution.
	II.	Potassium thiocyanate test. B, 41.
Manganese:	I.	Sodium bismuthate test. B, 43.
	II.	Benzidine test. B, 43.
Titanium:		See Group IIIA.
Zirconium:		See Group IIIA.

GROUP VI

Acidify S42 with 16 *N* HNO$_3$ and stir until evolution of carbon dioxide ceases. Add ammonia till just alkaline. Make just acid by adding a small drop of 2 *N* HNO$_3$. Add excess neutral lead acetate solution, stir, then add a small drop of dilute ammonia and stir again. Add excess ammonia. Stir well. Centrifuge.

S53
Add first washing from R39. Add excess 2 *N* sodium hydroxide solution and boil till all ammonia is expelled. Centrifuge.

R39
Wash twice with hot ammonia and ammonium chloride. Add the first washing to S53. Add a few drops of 2 *N* H$_2$SO$_4$. Stir well and centrifuge.



S54
Test for
ZINC*

R40
Wash. Dissolve in hot 2 *N* HCl, adding a drop of sulphurous acid if necessary. Boil and pass a current of air to remove SO_2. Add. excess ammonium hydroxide. Add an equal volume of H_2O_2. Heat for 5 minutes. Centrifuge.

S61
Divide into two.**

S62
Test for
VANADIUM

S63
Test for
URANIUM

R43
Add a few drops of 3 *N* H_2SO_4 and 1-2 drops of sulphurous acid. Boil. Remove SO_2. Centrif.

S64
Test for
MANGANESE
(See S52, R41)

R44
Discard

S55
Add excess sodium hydroxide and boil till ammonia is expelled. Centrifuge.

R41
Test for
MANGANESE
(See also S52, S64)

S56
Discard

R42
Dissolve in hot 2 *N* acetic acid. Add 1-2 drops of sulphurous acid if necessary, and expel excess SO_2. Divide in four.

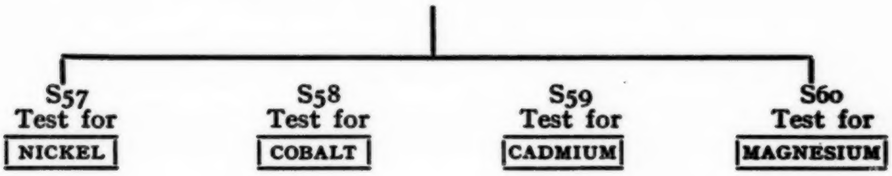
---

* When vanadium is present, although its separation is so complete as to give no positive test for vanadium in the filtrate from the lead vanadate, sufficient seems to remain in the solution to impart a brownish colour to S54 if ammonium sulphide is used to precipitate the zinc sulphide. This might mask a zinc sulphide precipitate, and in any case, precipitation as zinc sulphide is not sufficiently sensitive to act as a confirmatory test here.

** If vanadium is present in relatively large amount, together with a small amount of uranium, the tests for uranium may be masked. The brown uranium precipitate with potassium ferrocyanide may be concealed by the green vanadium precipitate, although performance of this test on paper may help to show up the uranyl ferrocyanide. Again, the sensitivity of the 8-hydroxyquinoline test for uranium is reduced in the presence of much vanadium.

Where it is desired to ensure a separation of these two metals, the following procedure may be adopted: Digest R39 with dilute nitric acid, and precipitate the vanadium from the faintly acid solution as lead vanadate. Uranium and the excess lead remaining in the solution are then separated by rendering the solution ammoniacal, centrifuging, and extracting the residue with 2 *N* H_2SO_4. Uranium goes into solution, and all the lead remains in the residue.

References p. 452.



Confirmatory tests Group VI

Zinc: I. Potassium mercury thiocyanate test. C, 136.
II. Coprecipitation with cobalt mercury thiocyanate. F, 140.

Manganese: See Group V.

Vanadium: I. Hydrogen peroxide test. X, 87. As S62 is a dilute sulphuric acid solution, vanadium is tested for directly by addition of the reagent to the test solution.
II. Tannin test. Two drops of the test solution are nearly neutralised with ammonia if acidic, or acidified with acetic acid if alkaline. A small drop of dilute ammonium chloride solution is added, followed by 3-4 drops of freshly prepared 10 per cent solution of tannic acid. If vanadium is present, a flocculent blue-black precipitate is obtained. The colour is destroyed by mineral acids.

Uranium: I. 8-Hydroxyquinoline test. X, 127.
II. Potassium ferrocyanide test. X, 128.

Nickel: I. Dimethylglyoxime test. B, 42.
II. Rubeanic acid test. B, 42.

Cobalt: I. Potassium mercury thiocyanate test. W, 79. This test can also be carried out on a spot plate as in the coprecipitation test for zinc above, by adding a drop of neutral zinc solution to a test drop, followed by a drop of the reagent.
II. α-Nitroso-β-naphthol test. B, 43.

Cadmium: I. Potassium mercury thiocyanate test. C, 137.
II. Add ammonium sulphide. Dissolve the yellow precipitate in 2 *N* HCl and test with diphenylcarbazide. B, 38. If nickel or cobalt are present, add potassium cyanide solution before precipitation of the sulphide.

References p. 452.

Magnesium: I. If nickel or cobalt are present, add potassium cyanide solution. Titan yellow test. B, 47.

II. Remove interference from nickel or cobalt if necessary. *p*-Nitrobenzene-azo-*α*-naphthol test. B, 47.

SUMMARY

A recognised non-H_2S scheme for the separation and identification of the so-called "common" metallic elements has been extended so as to be applicable to materials containing the following elements: cerium, molybdenum, thorium, titanium, tungsten, uranium, vanadium and zirconium.

RÉSUMÉ

Les auteurs ont étendu aux éléments suivants: cérium, molybdène, thorium, titane, tungstène, uranium, vanadium et zirconium, une méthode de séparation et d'analyse qualitative sans H_2S, déjà éprouvée pour les cations dits "courants".

ZUSAMMENFASSUNG

Eine erprobte Trennungsmethode der qualitativen Analyse ohne Anwendung von H_2S, die bisher für die sogenannten "gewöhnlichen" Kationen Anwendung fand, wurde nun auch auf die folgenden Elemente ausgedehnt: Cer, Molybdän, Thorium, Titan, Wolfram, Uran, Vanadium und Zircon.

REFERENCES

[1] F. R. M. McDonnell and C. L. Wilson, *Metallurgia*, 38 (1948) 115, 177; 39 (1949) 280, 336; 40 (1949) 61, 115, 339.

[2] See, *e.g.*, W. R. Schoeller and A. R. Powell, *Analysis of Minerals and Ores of the Rarer Elements* (Griffin, 1940). A. A. Noyes and W. C. Bray, *A System of Qualitative Analysis for the Rare-Elements* (Macmillan, 1927).

[3] A. J. Mee, *A New System of Elementary Qualitative Analysis* (Dent, 1942).

[4] R. Belcher and F. Burton, *Metallurgia*, 31 (1945) 317; 32 (1945) 37: R. Belcher and C. L. Wilson, *Qualitative Inorganic Microanalysis* (Longmans, 1946).

[5] R. Belcher and C. L. Wilson, *Qualitative Inorganic Microanalysis* (Longmans, 1946).

Received March 8th, 1950

NACHWEIS UND BESTIMMUNG VON BLEISPUREN NEBEN ZINK

von

F. L. HAHN

Escuela de Ciencias Quimicas, Universidad Nacional Autónoma de México (México)

Wir sind gewohnt zu lesen und zu lehren, dass Zink aus neutraler, schwach saurer oder ammoniakalischer Lösung durch Schwefelwasserstoff quantitativ gefällt werden kann; es erscheint daher zunächst befremdend, dass in einer stark ammoniakalischen Zinklösung kleine Mengen von H_2S nicht einmal eine leichte Trübung hervorrufen. Bei schärferem Nachdenken allerdings ist das erstaunliche an dieser Beobachtung, dass sie nicht längst gemacht und analytisch verwertet wurde, denn in einer stark ammoniakalischen Lösung müssen ja fast ausschliesslich Zinkamminionen $[Zn(NH_3)_4]^{-2}$ vorhanden sein; die Konzentration an freien Zinkionen ist selbst bei hohen Zinkkonzentrationen ausserordentlich klein. Daher wird das relativ hohe Fällungsprodukt des ZnS nicht erreicht, selbst wenn die kleine Menge zugesetzten Schwefelwasserstoffs infolge der alkalischen Reaktion vollständig in S^{-2} Ionen übergeht.

Auf die Tatsache, dass Zinksulfid unter den angegebenen Bedingungen nicht ausfällt, lässt sich ein überaus einfacher und sehr empfindlicher Nachweis von Bleispuren in Zinkverbindungen gründen, denn selbstverständlich wird die Empfindlichkeit der PbS-Fällung durch starken Ammoniakzusatz nicht vermindert sondern erhöht, da ja das Blei keine Amminsalze bildet; durch kolorimetrieren kann die Probe zu einer quantitativen Schätzung ausgestaltet werden, nachdem gefunden wurde, dass die Intensität der entstehenden Bräunung in zinkfreien Lösungen die gleiche ist wie bei Anwesenheit sehr grosser Zinküberschüsse. Die Möglichkeit einer, zum mindesten angenäherten, quantitativen Bestimmung ist wichtig, denn, seit wir diese Probe verwenden, habe ich kein "bleifreies" technisches Zinkoxyd mehr zu sehen bekommen, obwohl etwa 90 % der untersuchten Muster nach den früheren Prüfungsverfahren diesem Begriff entsprachen; man wird also künftig den für einen bestimmten Verwendungszweck zulässigen Grenzwert angeben müssen.

Die Ausfällung von PbS aus sauren und viel Zink enthaltenden Lösungen wird, sobald es sich um sehr kleine Bleimengen handelt, ganz unzuverlässig; wie bekannt, aber oft nicht beachtet, wird die Fällungsgrenze des PbS aus saurer Lösung nicht nur durch höhere Säuregrade sondern auch durch Überschüsse an Neutralsalzen stark heraufgesetzt, da sich Komplexionen $[PbX_4]^{-2}$ bilden; bei grossen Zinküberschüssen fällt daher ZnS vor dem PbS. Ähnliches gilt für die Bleichromatprobe in essigsaurer Lösung, die vielfach empfohlen wird (z.B. Merck, *Die Prüfung der chemischen Reagentien auf Reinheit*); es gibt keine Konzentrationen an Essigsäure und Chromat, die in bleifreien Lösungen das Ausfallen von basischem Zinkchromat mit Sicherheit ausschliessen, ohne zugleich die Fällung kleiner Bleimengen unsicher zu machen; schon dass für die Beobachtung der Bleichromattrübung eine Wartezeit von einer Stunde vorgeschrieben ist, ist mehr als ein Schönheitsfehler: es zeigt deutlich, dass Übersättigungserscheinungen mitspielen, und ob diese nach einer Stunde tatsächlich immer aufgehoben sind (wenn nicht, so bleibt die Probe trotz Bleigehaltes negativ) oder ob anderseits nach so langer Zeit aus bleifreien Lösungen basisches Zinkchromat fällt, wird leicht von unberechenbaren Zufällen abhängen; eine derartige Probe kann nicht sicher sein. Auch hier hilft da Übersättigen mit Ammoniak; bei einem Grenzverhältnis von 2.10^{-4} ist die Probe durchaus sicher, bei der Hälfte wird sie zweifelhaft. Durch die Sulfidprobe in stark ammoniakalischer Lösung können neben 100 mg Zn 2 γ Pb mit Sicherheit erkannt werden (Grenzverhältnis: 2.10^{5}) und 5–50 γ können mit befriedigender Genauigkeit gemessen werden.

VERSUCHE*

Lösungen

Zinkacetat, neutral, 100 mg Zn/ml.

Bleiacetat, schwach essigsauer, 1 mg und 10 γ Pb/ml. — Die Lösungen müssen kurz vor Gebrauch durch verdünnen konzentrierterer Lösungen hergestellt werden; selbst die Lösung vom 1 mg/ml geht beim Stehen merklich in ihrem Bleigehalt zurück (Adsorption an die Glaswand).

Ammoniak, die übliche konz. Lösung, etwa 26 %ig.

H_2S-Wasser, 10-20 mg/ml.

Ausführung der Proben. Zu 1 ml Zinklösung wurden abgestufte Mengen Bleilösung gegeben und Ammoniak zugetropft, bis alles Hydroxyd wieder klar gelöst war, dann noch 3 Tropfen mehr; darauf wurde 1 Tropfen H_2S-Wasser zugesetzt und, wenn eine Färbung entstand, weiter zugetropft, bis sich diese nicht mehr verstärkte.

Ergebnis der qualitativen Proben: 100 mg Zn, daneben:

γPb	Pb/Zn	% Pb	Ausfall der Probe
1000	10^{-2}	1	sofort starker Niederschlag
100	10^{-3}	0.1	Schwarzfärbung; bald leichter Niederschlag
10	10^{-4}	0.01	Dunkelbraunfärbung
5	$5 \cdot 10^{-5}$	0.005	hellbraun
2	$2 \cdot 10^{-5}$	0.002	schwach bräunlich, aber sicher
1	10^{-5}	0.001	unsichere Reaktion.

---

* Thesis des Herrn Jorge Sanchez-Mejorada, angenommen von der Escuela de Ciencias Químicas für das Berufsexamen als Chemiker.

Quantitative Messungen

Gemessen wurde mit dem photoelektrischen Kolorimeter von KLETT-SUMMERSON und zwar in den hierzu gehörigen Röhrchen von 7 mm Durchmesser. Zu zinkfreien Lösungen wurden 3 Tropfen konz. Ammoniak gegeben, zu zinkhaltigen soviel, dass das Zinkhydroxyd gelöst wurde, und dann noch 3 Tropfen mehr. Dann wurde zur 5 ml-Marke aufgefüllt und 3 oder 6 Tropfen Sulfid zugesetzt; diese Variation der Sulfidmenge bewirkt keine Änderung in den Ablesungen. Dagegen zeigte sich in vielen Versuchen ein geringer, aber sicher die möglichen Ablesefehler übersteigender Gang bei Wartezeit zwischen Mischen und Messen; es scheint vorteilhaft, zur Erzielung gleichförmiger Ergebnisse, sofort nach Mischen und wieder nach 5 und 10 Minuten zu messen und aus den drei Werten das Mittel zu nehmen. — Gemessen wurde mit dem dunkelgrünen Filter No. 54 des Apparates. — Die folgende Tabelle enthält die Werte aus zwei zinkfreien Messreihen und einer dritten, bei der 100 mg Zn, also 20 mg/ml vorhanden waren.

γ/ml an Pb:		2.5	5	10	20	30	40	50
Ohne Zn	0	14	46	68	153	220	302	368
I. Min.	5	14	44	65	150	218	298	365
	10	14	43	60	152	215	296	361
II.	0	9	50	64	155	213	310	360
Min.	5	7	48	62	150	210	308	357
	10	7	48	60	140	208	315	356
Mittel:		11	47	63	150	214	305	361
Mit Zn	0	15	50	75	145	216	292	355
Min.	5	13	52	75	140	213	292	352
	10	15	52	75	141	214	289	349
Mittel:		14	51	75	142	214	291	352
Mittel: 7 =		2.0	7.3	10.7	20.3	30.6	41.6	50.4
statt:		2.5	5.0	10	20	30	40	50

Wie man aus den letzten beiden Zeilen sieht, ist von 10 γ/ml aufwärts die Schwärzung praktisch proportional dem Bleigehalt, so dass man diesen mit hinreichender Genauigkeit erhält, indem man die abgelesenen Wert durch sieben teilt. Erstaunlich ist die beträchtlich zu hohe Absorption bei 5 γ, die in allen Reihen auftrat. Interessant ist auch, dass unter 20 γ die Ablesungen in den zinkhaltigen Lösungen merklich höher liegen als in den zinkfreien, während sich dann der Unterschied verliert oder sogar umkehrt. Die Erscheinungen erklären sich wohl dadurch, dass ja das Bleisulfid keine wahre Lösung bildet sondern ein Dispersoid ist, so dass sein Verteilungsgrad neben der Konzentration für die Lichtabsorption massgebend ist; und dieser Verteilungsgrad dürfte bei den fraglichen Konzentrationen eine Änderung erfahren, wobei es durchaus nicht erstaunlich wäre, wenn diese Änderung bei Anwesenheit und Abwesenheit von Zink in verschiedenen Gebieten erfolgte. — Die beträchtliche Schwankung der Werte in den zinkfreien Reihen bei 2.5 bedeutet, dass wir hier schon hart an der qualitativen Empfindlichkeitsgrenze sind; auch hier sind in den zinkhaltigen Reihen die Werte stets etwas höher und besser reproduzierbar. — Nach den vorstehenden Ergebnissen können Bleigehalte bis herab zu 0.025 % mit guter Genauigkeit gemessen werden, und bis zu 0.005 % kann man das Blei noch völlig sicher erkennen und, zum mindesten, grössenordnungsmässig schätzen.

BLEIPROBE MIT CHROMAT

Hier ist es ganz unbegreiflich, weshalb bisher ein Prüfen in essigsaurer Lösung empfohlen wurde. Im Gegensatz zum Sulfid ist das Zinkchromat, wie jedes normale Zinksalz, in Ammoniak löslich, selbst bei beträchtlichem Chromatüberschuss, und dass die Bleichromatfällung durch Ammoniak nur erleichtert werden kann, ist ebenfalls klar. Die Chromatprobe ist daher etwas einfacher auszuführen als die Sulfidprobe (bei der ein Reagensüberschuss vermieden werden muss, so dass die Sulfidlösung, in dieser Verdünnung nicht unbegrenzt haltbar, öfters neu bereitet und kontrolliert werden muss), wenn auch nicht ganz so empfindlich.

Zur Ausführung der Proben wurde wieder konz. Ammoniak zugetropft, bis das Zinkhydroxyd gelöst war, und dann noch 3 Tropfen mehr; darauf wurde ein Tropfen K_2CrO_4 (5 %ig) zugegeben. Gesamtvolumen der Lösung: 2.5 ml; darin immer 100 mg Zn. Beobachtet wurde bei

γ Pb	Pb/Zn	Niederschlag:
125	$1.25 \cdot 10^{-3}$	sehr stark
100	10^{-3}	stark
75	$7.5 \cdot 10^{-4}$	stark
50	$5 \cdot 10^{-4}$	gering
25	$2.5 \cdot 10^{-4}$	sehr gering, aber sicher
12.5	$1.25 \cdot 10^{-4}$	unsichere Reaktion.

Die Probe hat danach nur etwa ein Zehntel der Empfindlichkeit der Sulfidreaktion: das ist nicht weiter erstaunlich, denn die Bildung einer gleichfarbigen Trübung in einer gefärbten Lösung muss schwerer zu erkennen sein als die Bräunung einer farblosen Lösung.

ZUSAMMENFASSUNG

Ein sehr empfindlicher Nachweis von Bleispuren neben viel Zink kann auf die unerwartete Beobachtung gegründet werden, dass aus stark ammoniakalischer Lösung durch *kleine* Mengen H_2S kein ZnS gefällt wird; an der braunen Farbe des PbS kann das Blei bis herab zu Pb/Zn = $2 \cdot 10^{-5}$ sicher erkannt werden; etwas

grössere Bleigehalte sind mit guter Genauigkeit kolorimetrisch bestimmbar. — Auch die Chromatprobe ist viel empfindlicher und sicherer in ammoniakalischer als in essigsaurer Lösung; das Grenzverhältnis liegt hier etwa bei $Pb/Zn = 2.5 \cdot 10^{-4}$.

SUMMARY

A very sensitive test for traces of lead in presence of large quantities of zinc may be based on the unexpected observation that in a strongly ammoniacal solution of Zn no ZnS is precipitated by *small* quantities of H_2S. By the brown colour of the PbS $2 \cdot 10^{-5}$ parts of Pb in Zn are easily detected; somewhat greater contents can be measured colorimetrically. — Likewise the assay of Pb as $PbCrO_4$ is much easier and more sensitive in the presence of Zn in strongly ammoniacal than in acetic solution; the limit is about $Pb/Zn = 2.5 \cdot 10^{-4}$.

RÉSUMÉ

On peut déceler des traces de plomb en présence d'un gros excès de zinc en se basant sur le fait surprenant qu'en solution fortement ammoniacale le zinc n'est pas précipité par de *petites* quantités de H_2S. La couleur brune du PbS formé permet de déceler jusqu'à $Pb/Zn = 2 \cdot 10^{-5}$. Elle permet également une détermination colorimétrique. — De même, la précipitation du $PbCrO_4$ est beaucoup plus sensible et plus simple en solution ammoniacale qu'en solution acétique; la limite est environ $Pb/Zn = 2.5 \cdot 10^{-4}$.

RESUMEN

Se puede basar una reacción muy sensible y sencilla para encontrar trazas de plomo en presencia de un exceso grande de zinc en la observación sorprendente de que no se precipita ZnS de una solución fuertemente amoniacal de zinc, si a ésta se agrega una cantidad *pequeña* de H_2S. El color pardo del PbS, que en estas condiciones se forma, permite observar la presencia de plomo hasta un limite de $Pb/Zn = 2 \cdot 10^{-5}$; cantidades algo mayores pueden determinarse, con precision satisfactoria, colorimétricamente. — También la prueba del cromato es mucho más sensible y segura en solución amoniacal que en solución acética; el límite se halla en este caso cerca de $Pb/Zn = 2.5 \cdot 10^{-4}$.

Eingegangen den 27. Januar 1950

ZUR ANALYTISCHEN VERWERTUNG DER OXYDATIVEN ZERSETZUNG ORGANISCHER VERBINDUNGEN AUF NASSEM WEGE

von

F. FEIGL UND A. SCHAEFFER

Laboratorio da Produção Mineral, Ministerio da Agricultura
Laboratorio de Quimica Analyt. da Escola Tecnica do Exercito,
Rio de Janeiro (Brasil)

Es ist bekannt, dass wasserlösliche organische Hydroxosäuren, sowie Polyhydroxoverbindungen ohne Carboxylgruppen, den Ablauf gewisser Fällungs- und Farbreaktionen von Metallionen ganz oder teilweise verhindern. Diese sog. Maskierung beruht auf der Bildung von metallhaltigen, zumeist komplexen Anionen. Hierbei hängt Eintritt und Ausmass der Maskierung von Natur und Menge der genannten organischen Verbindungen, sowie den jeweiligen pH Werten ab. Organische Verbindungen, die Kolloide oder Semi-Kolloide sind, können feinteilige Niederschläge peptisieren oder in kolloider Verteilung erhalten und durch diese Schutzkolloid-Wirkung die Feststellung kleiner Niederschlagsmengen erschweren. Um die genannten Übelstände zu vermeiden, wird bei der systematischen qualitativen anorganischen Analyse die vorherige Zerstörung von organischen Substanzen verlangt[1]. Zumeist wird dies durch mehrfaches Abdampfen mit konzentrierter Schwefel- oder Salpetersäure oder durch Erhitzen mit Salzsäure und Alkalichlorat bewirkt. Ein anderes, jedoch nur bei Abwesenheit flüchtiger anorganischen Verbindungen anwendbares Verfahren ist die Veraschung von Trockenrückständen oder festen Untersuchungsmaterialien. In der quantitativen anorganischen Analyse muss damit gerechnet werden, dass organische Verbindungen dem Untersuchungsmaterial nicht von Haus aus als Verunreinigungen oder Beimengungen angehören, sondern absichtlich und in beträchtlichen Mengen zugesetzt werden. Dies ist der Fall bei der oft gleichzeitigen Verwendung von organischen Fällungsreagenzien und organischen Maskierungsreagenzien. Hierbei erkaufen wir den Vorteil einer spezifischen oder selektiven Fällung durch den Nachteil, dass Filtrate mit grossen Mengen organischer Verbindungen erhalten werden. Dies kann eine unmittelbare Weiterverarbeitung derartiger Lösungen erschweren oder verhindern. Zumeist wird auch hier mehrmaliges Eindampfen mit konzentrierter Salpetersäure zur Entfernung organischer Substanzen empfohlen.

Eine Notwendigkeit zur Zerstörung organischer Substanzen besteht häufig bei präparativen Untersuchungen, wenn zur Ermittlung der Zusammensetzung

Literatur S. 467.

von Salzen organischer Säuren oder Basen mit anorganischen Partnern der anorganische Bestandteil quantitativ bestimmt werden soll. Schliesslich ist in der qualitativen und quantitativen organischen Analyse, sowie bei Untersuchungen von biologischen Materialien und von Heilmitteln die Zerstörung organischer Substanzen erforderlich, wenn auf Metalle oder Metalloide geprüft werden soll. Bei Produkten, die glühbeständige anorganische Bestandteile enthalten, ist Veraschung, sowie bei leicht verpuffbaren Verbindungen die sog. Sinteroxydation[2] mit Soda und Kaliumpermanganat zweckmässig. Als universelles Verfahren kann die sog. Kjeldahlisierung (Zersetzung organischer Verbindungen durch längeres Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure), sowie die neuerdings viel verwendete Oxydation mit Perchlorsäure[3] angesehen werden. Im Hinblick auf die Freilegung von in organischen Verbindungen enthaltenen Metallen zwecks weiterer Prüfung sind alle angeführten Operationen zeitraubend; das gilt sogar für die so einfache Veraschung, wenn hierbei Metalloxyde entstehen, die in verdünnten Säuren schwer- oder unlöslich sind. Abgesehen von der Oxydation mit Perchlorsäure sind wesentliche Verbesserungen oder Vereinfachungen durch die Änderung oder durch die Kombination von Oxydationsmitteln nicht erzielt worden, obwohl eine Durchsicht der Literatur zeigt, dass es kaum ein Oxydans gibt, das nicht in fester oder gelöster Form zur Zersetzung organischer Verbindungen herangezogen worden ist.

Auf einen prinzipiell andersartigen Weg zur Zersetzung organischer Verbindungen, nämlich den der aktivierten oder katalytisch beschleunigten Oxydation haben zuerst NEUBERG UND MANDEL[4] verwiesen. Sie zeigten dass 50 Vol. %iges Wasserstoffsuperoxyd in Gegenwart von Eisensalzen zahlreiche organische Verbindungen (in stark essigsauer Lösung) derart zersetzt, dass darin enthaltene Metalloide freigelegt werden. Von einer Anwendung dieses interessanten Verfahrens zur Zersetzung metallorganischer Verbindungen haben wir Abstand genommen, weil durch die Einführung von Eisensalzen eine Abscheidung von $Fe(OH)_3$ erfolgt, wenn nach der oxydativen Zersetzung eine Alkalisierung vorgenommen wird. MEIGEN UND SCHNERB[5] haben später berichtet, dass die als Maskierungsreagens gegen hydroxydische Fällungen so häufig verwendete Weinsäure in stark mineralsaurer Lösung durch Wasserstoffsuperoxyd in Gegenwart von Kupfersalzen als Katalysator quantitativ zersetzt wird. Dadurch erfolgt eine Demaskierung von Aluminium und Eisen, die dann mit Ammoniak als Hydroxyde fällbar werden, wobei Kupfer als Tetramminion in Lösung verbleibt. Es scheint, dass dieses Verfahren keine grössere Bedeutung erlangt hat, wahrscheinlich deshalb, weil zur Zersetzung relativ grosse Kupfermengen erforderlich sind. Da nach unseren Beobachtungen das MEIGEN-SCHNERB'sche Verfahren bei vielen organischen Verbindungen versagt, haben wir zunächst versucht, die von ABEL[6] erkannte Verstärkung der Oxydationswirkung von Wasserstoffsuperoxyd in saurer Lösung durch Molybdat zur Zersetzung organischer Verbindungen heranzuziehen. Bei der Wirkung von Molybdän (nach FEIGL[7] verhalten sich andere Persäurebildner

Literatur S. 467.

analog) handelt es sich um einen katalytischen Effekt durch Bildung, Verbrauch und Rückbildung von Permolybdänsäure, die ein höheres Oxydationspotential besitzt als Wasserstoffsuperoxyd. Es hat sich gezeigt, dass durch Behandlung mit saurem, molybdathaltigen Wasserstoffsuperoxyd tatsächlich eine Zersetzung gewisser organischer Verbindungen möglich ist. Indessen führt dieses Verfahren nicht schnell genug zum Ziel. Die Verwendung von Wasserstoffsuperoxyd und Alkalimolybdat in alkalischer Lösung hat sich als wirkungsvoller erwiesen, jedoch waren auch hier die Resultate nicht voll befriedigend. Ein Übelstand bei der Verwendung von Wasserstoffsuperoxyd ist dessen häufiger Gehalt an Phosphationen, wodurch bei hydroxydischen Metallfällungen nach erfolgter Zersetzung organischer Verbindungen P_2O_5 in den Niederschlag gelangt. *

Als brauchbar hat sich eine andere Art von katalytisch beschleunigter Oxydation in saurer Lösung erwiesen, u.zw. die mit Alkalipersulfat in Gegenwart löslicher Silbersalze. In der anorganischen Analyse ist diese Oxydation von **Marshall**[8] erkannt und zum Nachweis sowie zur kolorimetrischen und volumetrischen Bestimmung von Mangan (als Permanganat) empfohlen worden. Die Wirkung von Silberionen beruht darauf, dass sie die hydrolytische Zerfallsreaktion

$$H_2S_2O_8 + H_2O \rightarrow 2\ H_2SO_4 + O$$

katalytisch beschleunigen, wahrscheinlich durch intermediäre Bildung instabiler Silber(II)salze. **Kempf**[1] hat festgestellt, dass Oxalsäure durch Persulfat in Gegenwart von Silbernitrat zu CO_2 und H_2O oxydiert wird und darauf eine massanalytische Bestimmung von Persulfaten begründet. Obwohl er angab, „dass eine fast unbegrenzt grosse Zahl organischer Verbindungen" mit schwefelsauren, silberhaltigen Lösungen von Kaliumpersulfat reagiert, ist die Möglichkeit einer analytischen Verwertung dieses Effektes lange unbeachtet geblieben. Erst neuerdings haben **Oberhauser** u. Mitarbeiter [10] festgestellt, dass einige wasserlösliche organische Verbindungen durch Erhitzen mit Schwefelsäure, Kaliumpersulfat und Silbersulfat unter CO_2-Bildung quantitativ oxydiert werden und auf diese Weise eine Kohlenstoffbestimmung auf nassem Wege möglich ist. Wir haben die durch Silberionen verstärkte oder katalytisch beschleunigte Wirkung von Alkalipersulfat auf Lösungen und Suspensionen von organischen Verbindungen geprüft, die als Fällungs-, Farb-

---

* Nach unseren Versuchen kann die Zurückhaltung von P_2O_5 durch Al_2O_3 aq. zur P_2O_5-Bestimmung in Wasserstoffsuperoxyd dienen. Wenn man dem zu prüfenden Wasserstoffsuperoxyd eine bestimmte Menge Al-Salzlösung mit bekanntem Al-Gehalt zusetzt, mit Ammoniak fällt und den Niederschlag zu Al_2O_3 verglüht, dann entspricht das Mehrgewicht des Glührückstandes dem P_2O_5-Gehalt des Wasserstoffsuperoxyds, in dem angewendeten Volumen. Auch für den qualitativen Nachweis von P_2O_5 in Wasserstoffsuperoxyd durch Fällung von gelbem $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3$.aq ist die vorherige Bindung von P_2O_5 an Al_2O_3.aq [$Be(OH)_2$ verhält sich analog] vorteilhaft. Wasserstoffsuperoxyd maskiert die Reaktionen von MoO_4^{-2}-Ionen durch Bildung vom Permolybdat (MoO_5^{-2}-Ionen). Infolgedessen kommt eine Fällung von Ammonium-Phosphormolybdat in Lösungen von Wasserstoffsuperoxyd erst dann zustande, wenn alles H_2O_2 in H_2MoO_5 übergeführt ist. [Vgl. F. **Feigl** und I. D. **Raacke**, *Anal. Chim. Acta*, 1 (1947) 317].

Literatur S. 467.

und Maskierungsreagenzien, sowie als Indikatoren dienen; ferner wurden säurestabile Suspensionen von Salzen organischer Säuren und Basen geprüft.

AUSFÜHRUNG

Die zu prüfende Lösung oder Suspension (10-30 ml) wird in einem Erlenmeyerkölbchen mit 1-2 Tropfen konz. Schwefelsäure, ca 2 ml 0.2 *N* Silbernitrat und ca 0.5 g Ammonium- oder Kaliumpersulfat versetzt und unter dauerndem Umschütteln gelinde erwärmt. Sobald lebhafte Gasentwicklung auftritt, wird die Erwärmung unterbrochen. Zuletzt wird 2 bis 3 Minuten im Sieden erhalten, um überschüssiges Persulfat zu zersetzen.

Der Angriff von Perschwefelsäure in Gegenwart von Ag^+ Ionen auf organische Reagenzien, die verschiedenen Verbindungstypen angehören, ist nicht gleichartig. Es gibt Verbindungen, die nur langsam oxydiert werden und andere, die in kleinen Mengen sehr schnell, mitunter fast augenblicklich, zersetzt werden, was am Verschwinden einer Farbe, oder bei Suspensionen fester Substanzen an der Bildung einer klaren farblosen Lösung leicht zu erkennen ist. Mitunter verläuft die Oxydation unter vorübergehender Bildung andersfarbiger Verbindungen, ehe Farblösigkeit auftritt. Es scheint, dass Verbindungen, die säurelöslich sind und solche, die vom Wasser gut benetzt werden, am leichtesten zersetzt werden. Da die Hydrolyse der Perschwefelsäure und die oxydative Zersetzung neben einander verlaufen, entsteht Sauerstoff und Kohlendioxyd und dadurch kommt es zu einer starken Schaumbildung. Feste Teilchen von unlöslichen Verbindungen können in den Schaum gelangen, woselbst sie unverändert bleiben, da sie weniger atomaren als molekularen (also fast unwirksamen) Sauerstoff antreffen. In solchen Fällen ist sorgfältiges Schütteln und nach Aufhören des Schäumens nochmaliger Zusatz von Persulfat erforderlich.

Die von uns geprüften Verbindungen (in Mengen von Centigrammen) sind in nachstehender Tabelle angeführt. Wie aus der Tabelle zu entnehmen ist, lassen sich organische Reagenzien, Indikatoren und Salze organischer Verbindungen nach ihrem Verhalten gegenüber durch Silbernitrat aktiviertem Persulfat in drei Gruppen einteilen. Die grösste Gruppe (1-32) umfasst die vollständig zersetzbaren Verbindungen. Eine sehr kleine Gruppe (33-35) bilden die gegenüber Oxydation beständigen Verbindungen. Eine besondere Gruppe (36-40) scheinen organische Verbindungen mit SH und SMe Gruppen zu bilden. Diese Verbindungen liefern bei der von uns angewendeten nassen Oxydation elementaren Schwefel. Da Merkaptane bekanntlich sehr leicht zu Disulfiden oxydierbar sind, so scheint es, dass diese unter Abscheidung von Schwefel zersetzt werden.*

---

* Es ist bemerkenswert, dass elementarer Schwefel unter den Versuchsbedingungen nur geringfügig oxydiert wird. Möglicherweise hängt dies mit der grossen Unlöslichkeit und schweren Benetzbarkeit des elementaren Schwefels zusammen. Dies ist wohl auch der Grund dafür, dass es uns nicht gelungen ist, sulfidische Erze (Pyrit, Bleiglanz, etc.) durch Persulfat und Silbernitrat aufzuschliessen.

Literatur S. 467.

TABELLE

No	Verbindung	Vor Oxydation	Nach Oxydation
1.	Cupferron	Suspension in verd. H_2SO_4	Klare farblose Lösung
2.	Dimethylglyoxim	,, ,, ,, ,,	,, ,, ,,
3.	*p*-Dimethylaminobenzylidenrhodanin	,, ,, ,,	,, ,, ,,
4.	Diphenylcarbazid	,, ,, ,, ,,	,, ,, ,,
5.	8-Hydroxychinolin (Oxin)	Lösung ,, ,, ,,	,, ,, ,,
6.	α-Nitroso-β-Naphthol	Suspension ,, ,, ,,	,, ,, ,,
7.	Nitroso-R-Salz	Wässerige Lösung	,, ,, ,,
8.	Pyrogallol	,, ,,	,, ,, ,,
9.	Rhodamin B	,, ,,	,, ,, ,,
10.	Salicylaldoxim	Suspension in verd. H_2SO_4	,, ,, ,,
11.	Sulfosalicylsäure	Wässerige Lösung	,, ,, ,,
12.	Tannin	,, ,,	,, ,, ,,
13.	Fe (III) Cupferronat	Suspension in verd. H_2SO_4	Klare hellgelbe Lösung
14.	Cu ,,	,, ,, ,, ,,	,, lichtblaue ,,
15.	Th ,,	,, ,, ,, ,,	,, farblose ,,
16.	Pd-Dimethylglyoximat	,, ,, ,, ,,	,, hellgelbe ,,
17.	Pd-Furildioximat	,, ,, ,, ,,	,, ,, ,,
18.	Pd-Oxinat	,, ,, ,, ,,	,, ,, ,,
19.	Pd-α-Nitroso-β-naphthol.	,, ,, ,, ,,	,, ,, ,,
20.	Pd-acetylid	,, ,, ,, ,,	,, ,, ,,
21.	Mo-Oxinat	,, ,, ,, ,,	Klare farblose Lösung
22.	Mo-Tannin Fällung	,, ,, ,, ,,	,, ,, ,,
23.	Bi-Pyrogallat	,, ,, ,, ,,	,, ,, ,,
24.	Benzidinsulfat	,, ,, ,, ,,	,, ,, ,,
25.	Benzidin-WO_3 Fällung	Suspension in verd. HNO_3	Farblose Lösung; WO_3-Abscheidung
26.	Rhodamin B.H[$SbCl_6$]	,, ,, ,, ,,	Farblose Lösung; AgCl-Abscheidung
27.	Kongorot	Wässerige Lösung	Klare farblose Lösung
28.	Alizarin S	,, ,,	,, ,, ,,
29.	Methylenblau	,, ,,	,, ,, ,,
30.	Methylrot	,, ,,	,, ,, ,,
31.	Carminsäure	,, ,,	,, ,, ,,
32.	Phenolphthalein	,, ,,	,, ,, ,,
33.	Mo-Benzoinoxim-Fällung	Suspension in verd. H_2SO_4	Resistent
34.	Co (III) α-Nitroso-β-Naphtholat	,, ,, ,, ,,	,,
35.	Sb(III)Pyrogallat	,, ,, ,, ,,	,,
36.	Thionalid	,, ,, ,, ,,	S-Abscheiding
37.	Rubeanwasserstoffsäure	,, ,, ,, ,,	,,
38.	K-Äthylxanthogenat	,, ,, ,, ,,	,,
39.	Cu (I)-Xanthogenat	,, ,, ,, ,,	,,
40.	Mercaptobenzthiazol	,, ,, ,, ,,	,,

Bei den unter 1-12 angeführten organischen Reagenzien wurde die Zersetzung dadurch nachgewiesen, dass nach Einstellung der erforderlichen pH-Gebiete keine charakteristischen Fällungs-oder Farbreaktionen mit Metallionen eintraten.

Bei den unter 13-24 angeführten säurestabilen Suspensionen von metallorga-

Literatur S. 467.

nischen Verbindungen und Salzen organischer Basen wurde die Zersetzung dadurch nachgewiesen, dass farblose wasserklaren Lösungen entstanden. Bei den Verbindungen 25 und 26 hinterbleibt, wie zu erwarten war, WO_3 bzw. AgCl. Als resistent erwiesen sich das von KNOWLES[11] erkannte und analytisch verwendete Fällungsprodukt von Molybdänsäure und Benzoinoxim, das säureunlösliche Antimonpyrogallat[12] sowie das Kobalt (III) Salz des α-Nitroso-β-Naphthols. Letzteres steht in Übereinstimmung mit der von ILINSKY UND KNORRE[13] gemachten Beobachtung, dass dieses innerkomplexe Kobaltsalz in konzentrierter Schwefelsäure und in rauchender Salpetersäure unzersetzt löslich und mit Wasser wieder fällbar ist.

Bei den Farbstoffen 27-32 wurde die Zersetzung durch die schnelle und vollständige Entfärbung der Versuchslösung nachgewiesen. Die Lösung von Phenolphthalein blieb nach Oxydation und Alkalisierung farblos.

Zur Überprüfung der quantitativen oxydativen Zersetzung von Weinsäure und Zitronensäure wurden Lösungen von bekanntem Eisengehalt mit einem solchen Überschuss der betreffenden Säuren versetzt, dass nach Zugabe von Ammoniak keine $Fe(OH)_3$-Fällung erfolgte. Die saure, Eisen und Weinsäure (Zitronensäure) enthaltende Lösung wurde der Persulfatoxydation unterworfen und ausschliessend mit Ammoniak gefällt.

Fe_2O_3-Werte der Standardlösung in 100 ml	0.153 g	0.154 g
Fe_2O_3-Werte nach Maskierung mit Weinsäure (Zitronensäure) und katalytischer Oxydation	0.155 g	0.156 g

Qualitative Versuche wurden angestellt über die Freilegung von durch Tartrat maskiertem Be, Al, Th, and Zr nach der katalytischen Oxydation in saurer Lösung. In allen Fällen konnte durch die Abscheidung der betr. Metallhydroxyde nach Zusatz von Ammoniak die erwartete Demaskierung festgestellt werden. Bemerkenswert ist, dass auch ammoniakalische, mit Tartrat maskierte Fe, Be, und Zr-Lösungen durch Persulfat und Silbernitrat demaskiert werden, d.h. es erfolgt bei Erwärmung aus der ursprünglich klaren ammoniakalischen Lösung die Abscheidung der betreffenden Metallhydroxyde.

Die vorstehenden Angaben zeigen, dass die katalytische Oxydation mit Persulfat ein beachtenswertes Verfahren zur Zersetzung von in Säure gelösten oder suspendierten organischen Reagenzien und metallorganischen Verbindungen ist. Für eine analytische Verwertung ist von Vorteil, dass die Oxydation bei mässiger Säurekonzentration verläuft und Persulfationen durch die katalytische Wirkung von Ag^+-Ionen schnell und vollständig in Sulfationen übergeführt werden. Von Nachteil ist, dass auch Alkohol und Essigsäure oxydiert werden. Der Persulfatverbrauch, den die Oxydation von Alkohol (zu Acetaldehyd) erfordert, lässt sich herabsetzen, da Alkohol lediglich als Lösungsmittel für organische Reagenzien verwendet wird und durch Einengen wässeriger Lösungen grösstenteils zu entfernen ist. Hingegen wird Natriumacetat als Puffersubstanz oft in reichlichen Mengen zugesetzt und in solchen Fällen könnte der Persulfatver-

Literatur S. 467.

brauch ein erträgliches Mass übersteigen. Die bei Anwendung des Verfahrens unvermeidliche Einführung von reichlichen Mengen Alkalisulfat und geringer Mengen von Silbersalzen dürfte kaum eine ernstliche Beeinträchtigung darstellen. Auf Abwesenheit grösserer Chloridmengen im Untersuchungsmaterial ist zu achten, da durch Bildung von Silberchlorid die katalytische Silberwirkung aufgehoben wird. Chloride können allenfalls durch Abrauchen mit Schwefelsäure oder Abscheidung als Silberchlorid entfernt werden. Das gleiche gilt von Bromiden, Iodiden und Rhodaniden.

Es ist zu erwarten, dass die hier beschriebene oxydative Zersetzung für den Nachweis und für die Bestimmung von anorganischen Bestandteilen in Salzen organischer Säuren und Basen gute Dienste leisten wird. Auch organische Quecksilberverbindungen, in denen bei direkter Kohlenstoff-Quecksilber-Bindung häufig die für Hg^{+2}-Ionen charakteristischen Reaktionen ausbleiben, dürften durch die aktivierte Persulfatoxydation aufspaltbar sein. So stellten wir fest, dass die rote wässerige Lösung von „Mercurochrom" (Quecksilber-Fluoresceïn-Verbindung), in der die meisten Hg^{+2}-Reaktionen ausbleiben, durch die Persulfatoxydation sehr schnell entfärbt wird und hierauf alle Hg^{+2}-Reaktionen eintreten. Weitere Anwendungen, die sich voraussagen lassen sind: 1. Schnelle Entfernung von überschüssigen organischen Fällungsreagenzien, 2. Schnelle Entfernung von organischen Maskierungsreagenzien, 3. Gemeinsame Abscheidung einer Gruppe von Metallen durch ein selektives organisches Reagens (Cupferron, Tannin, etc.) und daranschliessende Zersetzung des Niederschlages unter Freilegung der betreffenden Metallionen für gesonderte Nachweise oder Bestimmungen. Eine experimentelle Bestätigung dieser Voraussagen würde zeigen, dass durch die nasse Oxydation der Anwendungsbereich organischer Reagenzien erweitert werden kann.

Sehr nützlich ist die hier beschriebene oxydative Zersetzung bei gewissen gravimetrischen Oxinverfahren. Bekanntlich werden zahlreiche Metallionen bei Einhaltung bestimmter pH-Werte und Verwendung geeigneter Maskierungsmittel durch 8-Hydroxychinolin (Oxin) als innerkomplexe Metalloxinate gefällt.[14] Zumeist ist eine Auswage von formelreinen Oxinaten möglich, doch gibt es einige Ausnahmen, bei denen wegen nicht-konstanter Zusammensetzung oder wegen Rückgewinnung von Metall ein Abglühen von Oxinfällungen zu Metalloxyd zweckmässig ist. Nun sind die innerkomplexen Metalloxinate vor ihrer thermischen Zersetzung merklich flüchtig, wodurch beträchtliche Verluste entstehen. Daher darf keine direkte Veraschung vorgenommen werden, sondern es ist nach BERG (*loc. cit.*) vorher eine Vermischung mit einem Überschuss an wasserfreier Oxalsäure erforderlich. Bei Erhitzung erfolgt Auftreffen von Oxalsäuredampf auf festes Metalloxinat, oder umgekehrt von Metalloxin-Dampf auf feste Oxalsäure; dadurch entsteht freies flüchtiges Oxychinolin und es hinterbleibt Metalloxalat, das zu Metalloxyd abglühbar ist. Dieses Verfahren, das nur bei sehr sorgsamer Ausführung verlustfrei zum Ziele führt, ist indessen

Literatur S. 467.

bei den Oxinaten des Galliums und Indiums nicht anwendbar. Diese Oxinate sind so leicht flüchtig, dass ihre Zersetzung durch Oxalsäure unvollständig ist und beim Ga-Oxinat Verluste bis zu 40 % Metall entstehen.[15] **Brukl**[16] hat deshalb empfohlen, gefälltes Galliumoxinat in verdünnter Schwefelsäure zu lösen, hierauf durch Cupferron Galliumcupferronat zu fällen und dieses durch Veraschen und Glühen in Galliumoxyd überzuführen. Dass Umfällungen dieser Art recht umständliche Verfahren sind, bedarf keiner Begründung.

In allen Fällen, in denen eine Überführung von Metalloxinat in Metalloxyd erwünscht ist, kann das gefällte Oxinat (gegebenenfalls nach Wägung) in verdünnter Schwefelsäure gelöst und die Lösung der katalytisch beschleunigten Oxydation mit Persulfat unterworfen werden. Hierauf kann mit Ammoniak das betreffende Metallhydroxyd gefällt und dieses nach Filtration zu Oxyd verglüht werden. Dieses Verfahren wurde am Indiumoxinat überprüft.

Direkte $In(OH)_3$-Fällung mit NH_3 und Glühen zu In_2O_3	0.472 g	0.468 g/100 ml.
$In(OH)_3$-Fällung nach Auflösung und Zersetzung von Indiumoxinat	0.467 g	0.469 g/100 ml.

Die oxydative Zersetzung von Oxychinolin ist auch bei der von **Kolthoff und Sandell**[17] empfohlenen Aluminium-Beryllium-Trennung mit Hilfe dieses organischen Reagens nützlich. Bekanntlich ist Aluminium (ebenso Eisen) aus essigsaurer, acetatgepufferter Lösung als Aluminiumoxinat fällbar, während Beryllium mit Oxin erst nach Alkalisierung mit Ammoniak fällbar ist. Hierbei entsteht jedoch kein formelreines Berylliumoxinat, sondern zugleich auch Berylliumhydroxyd (vgl. **Berg**, *loc. cit.*), weshalb bei gravimetrischen Bestimmungen ein Abglühen des Gemisches zu BeO erforderlich ist. Wenn die pH-abhängige Fällungswirkung des Oxychinolins dazu verwendet wird, um im Filtrat nach der Abscheidung von Aluminium (Eisen) Oxinat das Beryllium mit Ammoniak zu fällen, so besteht bei einem grossen Oxinüberschuss die Gefahr, dass viel Berylliumoxinat entsteht, das beim Verglühen merklich flüchtig ist. Wir haben die Veraschung unter Oxalsäurezusatz umgangen, indem wir aus einer sauren acetat- und oxinhaltiger Berylliumlösung eine Fällung mit Ammoniak bewirkten, den Niederschlag nach kurzem Waschen mit Wasser in wenig warmer verdünnter Schwefelsäure lösten, mit Persulfat oxydierten und hernach mit überschüssigem Ammoniak $Be(OH)_2$ fällten und dieses zu BeO abglühten.

Direkte $Be(OH)_2$-Fällung und Verglühen zu BeO	0.244 g/100 ml	(Mittelwert aus 4 Bestimmungen)
$Be(OH)_2$-Fällung nach Auflösung und Zersetzung eines $Be(OH)_2$-$Be(Ox)_2$-Gemisches	0.245 g/100 ml	(Mittelwert aus 6 Bestimmungen)

Wenn das essigsaure Filtrat nach der Aluminium (Eisen)Oxinat-Fällung

Literatur S. 467.

nicht zu grosse Mengen Alkaliacetat enthält, kann die Zwischenfällung mit Ammoniak unterbleiben und in dem auf ca 50 ml konzentrierten Filtrat nach Ansäuren mit Schwefel- oder Salpetersäure, das Oxin direkt oxydiert und hierauf die hydroxydische Fällung des Berylliums mit Ammoniak vorgenommen werden.

Wir danken an dieser Stelle Frl. M. STEINHAUSER für die Mitarbeit bei der Durchführung von Versuchen.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wurde gefunden, dass zahlreiche, in verdünnter Schwefelsäure oder Salpetersäure gelöste oder suspendierte organische Verbindungen, die als Fällungs- Farb- und Maskierungsreagenzien fungieren, durch Erwärmen mit Alkalipersulfat unter Zusatz von Silbernitrat als Katalysator vollständig zersetzt werden, wobei farblose klare Lösungen hinterbleiben.

Bei Verbindungen, die SH-Gruppen enthalten (Merkaptane) erfolgt Zersetzung unter Abscheidung von elementarem Schwefel. In gleicher Weise werden auch säurelösliche und unlösliche anorganisch-organische Verbindungen zersetzt unter Freilegung anorganischer kationischer oder anionischer Bestandteile. Kobalt (III) α-nitroso-β-Naphtholat, Antimon (III) pyrogallat und die Molybdän-Benzoinoxim-Fällung haben sich als resistent erwiesen.

Auf analytische Auswertungen der nassen katalytisch beschleunigten Oxydation mit Alkalipersulfat wird hingewiesen.

SUMMARY

It was found that many organic compounds acting as precipitating, colour or masking reagents, dissolved or suspended in dilute sulphuric or nitric acid, are completely destroyed by heating with alkali persulfate in the presence of silver-nitrate as catalyst, whereby clear colourless solutions are obtained.

Compounds containing the SH-group (Mercaptans) are destroyed with the formation of elementary sulphur. In the same way soluble and insoluble inorganic-organic compounds are destroyed, whereby inorganic cationic or anionic components are liberated. Cobalt (III) α-nitroso-β-naphtholate, antimony(III)pyrogallate and the molybdenum-benzoinoxim-precipitate have proved resistent.

Analytical applications of the catalytically accelerated oxydation with alkali persulfate are indicated.

RÉSUMÉ

On a trouvé qu'un grand nombre de combinaisons organiques (réactifs de précipitation, de coloration ou de masquage) en solution ou en suspension dans les acides sulfurique ou nitrique dilués, sont complètement détruites à chaud par un persulfate alcalin, en présence de nitrate d'argent comme catalyseur; il en résulte des solutions claires et incolores.

Des combinaisons contenant le groupe SH (mercaptans) sont détruites avec formation de soufre élémentaire. De la même manière des combinaisons solubles et insolubles inorgano-organiques sont détruites en libérant les cations ou les anions inorganiques. L'α-nitroso-β-naphtolate de cobalt (III), le pyrogallate d'antimoine et le molybdène-benzoinoxime ne sont pas attaqués.

On indique les applications analytiques de l'oxydation au moyen de persulfate alcalin accélérée catalytiquement.

Literatur S. 467.

LITERATUR

[1] Vgl. R. K. McAlpine und B. A. Soule, *Qualitative Chemical Analysis*, 6th Ed., New York 1933, S. 579, Th. W. Fresenius, *Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse*, Braunschweig, 1919, S. 567, 649, 735.
[2] F. Feigl und R. Schorr, *Z. anal. Chem.*, 63 (1923) 10.
[3] Vgl. G. P. Smith, *Perchloric Acid*, Columbus, Ohio, 1940.
[4] C. Neuberg und J. A. Mandel, *Biochem. Z.*, 71 (1915) 196.
[5] W. Meigen und J. Schnerb, *Z. angew. Chem.*, 37 (1924) 208.
[6] E. Abel, *Monatsh.*, 34 (1913) 821; *Z. Elektrochem.*, 19 (1913) 480.
[7] F. Feigl, *Z. angew. Chem.*, 44 (1931) 731. Vgl. auch F. Feigl, *Chemistry of Specific, Selective and Sensitive Reactions*, New York, 1949, S. 297 ff.
[8] H. Marshall, *Chem. News*, 83 (1901) 76; *Z. anal. Chem.*, 43 (1904) 418.
[9] O. Kempf, *Ber.*, 38 (1906) 3963.
[10] F. Oberhauser, B. A. Riviera und H. Etcheverry, *C. A.*, 41 (1947) 1950.
[11] H. Knowles, *J. Research Natl Bur. Standards*, 9 (1932) 1.
[12] F. Feigl, *Z. anal. Chem.*, 64 (1924) 41.
[13] M. Ilinsky und G. v. Knorre, *Ber.*, 18 (1885) 699.
[14] Vgl. F. L. Welcher, *Organic Analytical Reagents*, Vol. 1 New York, 1946 sowie R. Berg, *Die analytische Verwendung des o-Oxychinolins (Oxin) und seiner Derivate*. 2. Aufl., Stuttgart, 1938.
[15] W. Geilmann und F. W. Wrigge, *Z. anorg. Chem.*, 209 (1932) 129.
[16] H. Brukl, *Monatsh.*, 52 (1929) 253.
[17] J. M. Kolthoff und E. B. Sandell, *J. Am. Chem. Soc.*, 50 (1928) 1900.

Eingegangen den 15. Februar 1950

A REVERSIBLE INDICATOR FOR USE IN OXIDIMETRIC TITRATIONS WITH STANDARD SODIUM HYPOCHLORITE

by

R. BELCHER

Department of Chemistry, The University, Birmingham (England)

Two methods are normally used for detecting the end-point in titrations using a hypochlorite as the oxidising agent. In both, an excess of the hypochlorite is added to the solution to be titrated and the amount unconsumed in the reaction is either determined iodometrically, or an excess of standard sodium arsenite solution is added and the remainder titrated with the standard hypochlorite solution using Bordeaux (B.C.I. No 88) as indicator. Trivalent arsenic can be titrated directly by the latter method and the hypochlorite is usually standardised in this way by titrating a solution containing a known amount of arsenious oxide. The indicator is not reversible since it is destroyed at the end-point.

It would be advantageous to have available a reversible indicator for this titration and several compounds, which it was thought might be suitable, have been examined. It has been found that tartrazine can be used as a reversible indicator in titrations of trivalent arsenic with standard hypochlorite.

Calcium hypochlorite was proposed as an oxidimetric reagent by KOLTHOFF AND STENGER[1] since the solution, prepared from a commercial product, is stable for long periods. The reagent is particularly useful for oxidations requiring a neutral or an alkaline medium; it can be applied to the determination of trivalent arsenic, ammonium salts, urea, sulphides, thiosulphates, tetrathionates, hydrogen peroxide and nitrites. The method is one of the best available for the last determination since the reaction takes place in a weakly alkaline medium, thus avoiding the usual precautions which are necessary when the conventional oxidimetric reagents requiring an acid medium are used. In some cases the oxidation is accomplished by means of the hypobromite ion since the reaction is more rapid. Because hypobromite solutions are unstable excess potassium bromide may be added to the solution to be titrated and the titration carried out using the standard hypochlorite solution.

KOLTHOFF AND STENGER recommend a 0.2 per cent aqueous solution of Bordeaux as indicator, the colour change being from pink to colourless or to a faint yellow-green. An indicator blank equivalent to 0.03 ml of 0.1 *N* hypochlorite should be subtracted for each 0.1 ml of indicator used in a final volume of 50 to 75 ml. KOLTHOFF AND STENGER examined several dyes as indicators for this titration but found Bordeaux to be the most suitable. It might be mentioned it has been found by the present author that the dye Amaranth (B.C.I. No. 184) colour change red to colourless, is equally satisfactory as an irreversible indicator.

The stable calcium hypochlorite used by KOLTHOFF AND STENGER is not available in this country, hence a solution of sodium hypochlorite was used throughout the present investigation. This reagent has been used by A. JELLINEK AND W. KRESTHOFF[2]), but its concentration decreased by 2 per cent after 17 days. It was expected, therefore, that the solution would require frequent standardisation. At first the solution was checked two or three times a day, but it was soon found that this was unnecessary for the solution remained perfectly stable. There was no change in titre over a period of one week and it is probable that the solution is stable for longer periods. No information on this point is available since the solutions prepared for the present experiments were always consumed after one week and fresh solutions were then prepared. No special precautions were taken in storing the standard solution. It was kept in a clear glass bottle and stored in a dark cupboard when not in use. Because of the stability of the sodium hypochlorite it may very well be used in place of the calcium compound, particularly since the latter is difficult to obtain in Britain. The manufacturers state that no inhibitor is present in the sodium hypochlorite, but the stability is due to the purity of the product.

When solutions containing trivalent arsenic were titrated with the standard sodium hypochlorite using an aqueous solution of tartrazine as indicator, the yellow colour of the indicator changed to colourless at the end-point.The amount of titrant consumed accorded exactly with that obtained when Bordeaux or Amaranth were used as indicators. When a further quantity of the arsenite solution was added, the colour of the indicator slowly returned. About two minutes should be allowed for the full development of the colour. The change is not reversible unless potassium bromide is added in excess to the arsenite solution.

Some destruction of the indicator takes place. This is particularly noticeable when a large excess of hypochlorite is added after the end-point has been reached, the amount of destruction depending on the amount of hypochlorite added in excess. As long as the excess is not greater than 0.3 ml of 0.05 *N* hypochlorite the destruction is not marked. This should allow an ample margin for overshooting the end-point. When 1.0 ml of hypochlorite is added in excess the colour return of the indicator is faint.

If the approximate end-point is known, it is better to add the indicator when the titration is nearly completed as is done with Bordeaux or Amaranth. Otherwise it is best to add 5 drops of indicator and to titrate slowly until the yellow colour is only just perceptible, and then to add a further 5 drops of indicator.

The indicator colour fades as the end-point is approached and the latter is marked by the disappearance of all traces of yellow from the solution. On adding a further amount of the standard arsenite solution and allowing the solution to stand for two minutes, the colour of the indicator returns and the titration may be repeated. It was found possible to repeat the titration three or four times after the first titration, as long as the excess of hypochlorite added did not exceed 0.3 ml.

The colour change from yellow to colourless is by no means ideal for this type of titration, for if several drops of hypochlorite are added after the end-point has been reached, the solution again assumes a yellow colour due to the production of free bromine. However, this should only cause confusion if the titration is carried out very carelessly. The change from yellow to colourless is quite sharp and can be detected satisfactorily in artificial light.

An indicator blank of 0.05 ml of 0.05 *N* sodium hypochlorite should be deducted for 10 drops of 0.05 per cent tartrazine when the final volumes lie between 30 and 60 ml.

Since it seems likely that the pyrazolone nucleus in tartrazine is responsible for its properties, it is proposed to examine other dyes of this class if they can be obtained.

EXPERIMENTAL

A suitable amount of 0.05 *N* sodium arsenite was transferred to a 250 ml conical flask and diluted if necessary to about 25 ml with water. About 0.5 g each of sodium bicarbonate and potassium bromide were added and the flask swirled until solution was complete. In some cases the 0.05 *N* hypochlorite solution (prepared by appropriate dilution of B.D.H. sodium hypochlorite 10 per cent w/v "available chlorine") was added fairly rapidly to within 1 ml of the end-point, 10 drops of 0.05 per cent aqueous tartrazine were added and the titration was continued until all traces of yellow had disappeared. In other cases 5 drops of the indicator were added at the start of the titration and the sodium hypochlorite added at a fast drop rate, whilst keeping the flask well agitated, until the colour of the solution was only a very faint yellow. Five more drops of indicator were then added and the titration completed. Results are recorded in Table I. The figures in brackets denote that a further amount of arsenite was added when the end-point had been reached and the titration repeated.

SUMMARY

In the titration of arsenite solutions with a hypochlorite the conventional indicator, Bordeaux, is irreversibly bleached at the end-point. It has been found that tartrazine may be used in place of Bordeaux and acts reversibly. The change is from yellow to colourless. Some destruction of the indicator occurs, particularly if a large excess of hypochlorite is added after the end-point has been reached, but providing this does not exceed 0.3 ml, the end-point can be passed and repassed three or four times.

RÉSUMÉ

Lors de la titration d'une solution d'arsénite par un hypochlorite, la décoloration de l'indicateur usuel, Bordeaux, est irréversible. Mais, on peut utiliser la

TABLE I

TITRATION OF ARSENITE WITH 0.05 SODIUM HYPOCHLORITE USING TARTRAZINE AS INDICATOR

Amt. 0.05 *N* As_2O_3 (ml)		Amt. 0.05 *N* NaClO (corrected) Found
25.00		25.02
25.00		25.00
25.00		24.97
25.00		24.98
3.00	28.00	28.00
10.00		10.02
10.00		9.97
10.00		9.98
2.00	12.00	12.00
2.00	14.00	14.02
5.00	19.00	19.00
5.00		4.98
5.00		5.02
5.00		5.02

* Standardised against arsenious oxide using Bordeaux as indicator.

tartrazine au lieu du Bordeaux, le changement de coloration du jaune à l'incolore est alors réversible. Il peut se produire une destruction de l'indicateur, en particulier si l'on ajoute un gros excès d'hypochlorite après le point d'équivalence mais si l'excès ne dépasse pas 0.3 ml, le virage peut se répéter 3 ou 4 fois.

ZUSAMMENFASSUNG

Bei der Titration einer Arsenitlösung mit Hypochlorit wird der übliche Indikator, Bordeaux, irreversibel entfärbt. Man kann aber statt Bordeaux Tartrazin gebrauchen und in diesem Falle ist der Farbumschlag, gelb zu farblos, reversibel. Der Indikator kann teilweise zerstört werden, insbesondere wenn man nach dem Endpunkt noch einen grossen Überschuss Hypochlorit hinzufügt. Übertrifft dieser Überschuss aber nicht 0.3 ml, dann kann der Farbumschlag 3 bis 4 Mal wiederholt werden.

REFERENCES

[1] I. M. Kolthoff and V. A. Stenger, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 1 (1935) 79.
[2] A. Jellinek and W. Kresthoff, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 537 (1924) 333.

Received March 9th, 1950

ESSAI DE DOSAGE DE L'OXINE PAR IODOMÉTRIE

par

MME THÉRÈSE DUPUIS

Laboratoire de Chimie B, Sorbonne, Paris (France)

L'iode peut se fixer sur l'oxine dans les positions 5 et 7 en donnant la diiodo-5.7-oxine; si cette fixation s'effectuait de façon quantitative, on pourrait utiliser un tel composé pour réaliser des dosages gravimétriques et volumétriques. Ainsi, pour estimer l'aluminium précipité en oxinate, il suffirait de dissoudre celui-ci dans un acide, d'ajouter un mélange d'iodure et d'iodate en présence d'acide sulfurique et de titrer l'excès d'iode par le thiosulfate.

On trouve quelques préparations d'un dérivé diiodé de l'oxine, qui est un médicament; les auteurs arrivent à des mélanges qui ont naturellement des points de fusion variables[1, 2].

Pour obtenir un composé d'addition de l'iode et de l'oxine, il suffit de mélanger les solutions de ces deux corps et de détruire l'iode en excès par le thiosulfate, en présence d'empois d'amidon; on obtient un précipité jaune contenant manifestement de l'iode, ce que l'on vérifie sur le produit filtré et lavé avec l'éthanol. Les différents essais effectués pour obtenir le dérivé diiodé de l'oxine m'ont conduit dans tous les cas, à des quantités variables et non reproductibles d'iode fixé, comme on le voit sur le tableau.

Dans un premier groupe d'essais, l'oxine est prise dissoute dans l'éthanol et l'iode dans ce même corps ou dans l'iodure de potassium. Le nombre d'atomes-grammes d'iode fixés par molécule-gramme d'oxine, est toujours inférieur à 2.

En milieu acide, il n'y a aucune fixation d'iode.

Dans un second groupe, l'oxine est dissoute dans le moins possible de soude chaude décinormale et la solution est traitée par un mélange d'iodure et d'iodate de potassium, en proportions calculées et par la quantité nécessaire d'acide sulfurique à 6.48 g par litre, pour neutraliser la soude et libérer l'iode nécessaire.

Si l'on se reporte à la courbe donnant le pH de la solution en fonction du volume d'acide sulfurique ajouté, on constate que, dès que ce pH atteint la valeur 7, le précipité jaune clair se dépose. La quantité d'iode fixée se rapproche, comme on le voit dans le tableau, dans certains cas, de deux atomes-grammes par molécule-gramme d'oxine, mais, ce fait n'est pas toujours reproductible. Il semble

Bibliographie p. 474.

TABLEAU

Oxine en mg	Iode fixé en mg	Iode fixé en at-g par mol-g	Conditions expérimentales	
56.5	56	1.15	Oxine dans l'éthanol	Iode dans l'iodure de potassium
56.9	65	1.32	id.	id.
56.9	65	1.32	id.	id.
99.6	28.4	0.32	id.	id.
55.8	57.2	1.16	id.	Iode dans l'éthanol
56.9	58.5	1.16	id.	id.
61.9	0	0	Oxine dans l'ac.acétique	Iode du mélange IK + IO_3K + SO_4H_2
63	0	0	Oxine dans l'ac.sulfurique	id.
55.3	29	0.6	Oxine dans l'éthanol	id.
68.92	28	0.45	id.	id.
184.7	104.3	0.64	id.	id.
69.57	98.5	1.6	Oxine dans la soude *N*/10	id. (à chaud)
67.73	0	0	id.	id. (à froid)
75.70	116.5	1.7	id.	id. (à chaud)
61.3	108	2.0	id.	id. id.
61.2	117.7	2.19	id.	id. id.
60.85	110	2.03	id.	id. id.
60.60	110	2.07	id.	id. id.
61	117	2.18	id.	id. id.
60.72	128	2.4	Oxine versée dans le mélange IK + IO_3K + SO_4H_2	

Bibliographie p. 474.

que l'iode mis en excès soit entraîné par le précipité et masqué (adsorption ou combinaison); en particulier, dans le cas où l'ordre des opérations est inversé avec excès d'iode au départ, on constate qu'il ne reste plus d'iode libre après l'opération.

Ces expériences d'addition ne semblent donc pas utilisables en analyse, dans les conditions mentionnées, puisque le composé formé n'a pas une richesse constante en iode.

RÉSUMÉ

Le dérivé diiodé 5,7 de l'oxine ne se prête pas comme le dérivé dibromé à des résultats intéressants pour l'analyse chimique.

SUMMARY

In contrast to the corresponding dibromo derivative, 5,7-diiodooxine is unsuitable for application in analytical chemistry.

ZUSAMMENFASSUNG

Das 5,7-Dijodderivat von Oxin eignet sich zum Unterschied vom Dibromderivat nicht zur Anwendung in der chemischen Analyse.

BIBLIOGRAPHIE

[1] R. Delaby et R. Charonnat, *IX Congr. intern. quím. pura y aplicada*, 4 (1934) 301.

[2] T. N. Ghosh, S. L. Laskar et S. Banerjee, *J. Indian Chem. Soc.*, 21 (1944) 352.

Reçu le 23 février 1950

THE DETERMINATION OF POTASSIUM BY THE COBALTINITRITE METHOD

by

R. BELCHER AND A. J. NUTTEN

Department of Chemistry, The University, Birmingham (England)

In the LAWRENCE SMITH method for the determination of the alkali metals in silicates sodium and potassium are isolated finally as the mixed chlorides, potassium usually being determined as the chloroplatinate or perchlorate and sodium by difference. More recently, modifications have been introduced by MILLER AND TRAVES[1], and later by HASLAM AND BEELY[2], which avoid the tedious separation of the mixed chlorides. In general, these modifications consist of opening out the silicate by the conventional LAWRENCE SMITH procedure, making up the leachings to a known volume, and determining sodium and potassium separately on suitable aliquots taken from this solution. Sodium is determined fairly rapidly by precipitation as sodium zinc uranyl acetate, but potassium is first separated by precipitation as the cobaltinitrite and is then converted to the perchlorate, as the final weighing form. These modifications effect some considerable saving of time, but, if it were possible to determine potassium as conveniently as sodium, the total time for the analysis could be reduced still further, and it would be possible to complete it in little over half a day.

Since the present authors had been invited by Panel I of the British Coke Research Association to investigate the possibilities of developing a more convenient method for the determination of sodium and potassium in coal ash than that described in British Standard No. 1016 (which is based on classical procedures), it seemed probable that the modified methods for the determination of these elements in silicates could be applied with little modification. It seemed desirable, however, to investigate the possibility of developing a more convenient procedure for the determination of potassium.

Potassium may be determined accurately by the perchlorate or chloroplatinate methods, after separation of the alkali metals as the mixed chlorides, but both methods are time-consuming. The cobaltinitrite method will separate potassium fairly rapidly from most other metals, but under the usual conditions of precipitation, the precipitate is of variable composition and cannot be used as such for the weighing form. Potassium is often separated by this process and the precipitate then converted to the perchlorate as the final weighing form. Many claims have been advanced that a cobaltinitrite precipitate of constant composition may be obtained by adhering to a particular set of conditions, but these which have been examined have not been substantiated. Attempts have also been made to obtain precipitates of constant composition by precipitating potassium as the double lead or silver cobaltinitrite, but an examination of the results obtained suggests that a precipitate of theoretical composition is only obtained when the amount of potassium present lies between very narrow limits.

The most searching examination of the cobaltinitrite method in recent times is that of PIPER[3], who showed that several factors were responsible for the variable composition of the precipitate. Most noteworthy was the effect of the amount of potassium present, for the greater the amount, the greater the ratio K/Na in the precipitate. By standardising the conditions, PIPER was able to evolve an empirical formula by which the true potassium content could be evaluated from the titre obtained when the precipitate was titrated with a standard solution of potassium permanganate. Although this method appears to have given satisfactory results in the hands of later investigators, it was unattractive to us since the precipitate must stand overnight.

Although potassium forms a greater number of insoluble salts than does sodium, only a few have been applied to the determination of potassium. Amongst those which have been used are the double calcium ferrocyanide[4,5], the phosphotungstate[6], the phosphomolybdate[7], the dipicrylaminate[8], the 6-chloro-5-nitrotoluene-3-sulphonate[9], and the periodate[10]. All these methods were considered in turn, but it was concluded that, with existing reagents, the only possibility of finding a convenient and rapid method for the determination of potassium lay in examining the cobaltinitrite procedure.

Two procedures, which are claimed to yield precipitates having the theoretical composition $K_2Na[Co(NO_2)_6].H_2O$, were chosen for examination. These were the methods of HAMID[11] and of WILCOX[12]. Although often referred to in the literature, critical examination of these two methods or observations thereon are lacking. WANDER[13] has applied the WILCOX method to the colorimetric determination of potassium by allowing the precipitate to react with potassium dichromate and measuring the reduction in intensity of colour, but he prepared his standard curve from known amounts of potassium, and it is impossible to say whether the relationship was empirical or not. MILLER AND TRAVERS[1] applied the HAMID method to the determination of potassium in silicates, but they used it only as a means of separating potassium, and converted the precipitate to the perchlorate as the final weighing form.

In the WILCOX method, precipitation is effected with trisodium cobaltinitrite in a nitric acid medium and the precipitate is allowed to stand for two hours. In HAMID's method, a reagent prepared from sodium nitrite and a cobalt salt is used, and precipitation is effected in an acetic acid medium. The mixture is then evaporated to a paste on the water-bath, prior to filtration. It might be added that it seems to us that this procedure is exactly the same as that of DRUSHEL[13] published years earlier and to whom HAMID does not refer. It is claimed that this treatment not only gives a precipitate of constant composition but yields a precipitate which is easier to filter.

Poor results were obtained by the WILCOX method. The results not only differed markedly from those required, but the reproducibility was poor. Furthermore, the precipitate was difficult to filter, tending to pass all but the finest filters. The HAMID method gave much better reproducibility and the precipitate obtained was easier to filter, but the results did not accord with those required. It was noted, however, that a fairly constant relationship existed between the determined and the required figures; and it seemed likely that by using an empirical factor, the true potassium content could be calculated with fair accuracy. The results were examined by the Method of Least Squares, and it was found that the determined values, as calculated from the ideal formula $K_2Na[Co(NO_2)_6]H_2O$ gave the closest fit when multiplied by the factor 0.97.

As our purpose in seeking a rapid method for the determination of potassium was to apply it to the analysis of coal ash, it is considered that the results obtained are sufficiently accurate for an analysis of this type. Whilst the use of an empirical factor is generally considered undesirable, it should be pointed out that the chloroplatinate method, accepted as a standard method, also involves the use of an empirical factor. Where greater accuracy is demanded, the method cannot be recommended, for the reproducibility is not good enough. It seems unlikely to us that any modification of the cobaltinitrite method will supply a precipitate having the exact composition $K_2Na[Co(NO_2)_6].H_2O$; and that a satisfactory method for the rapid determination of potassium will only be achieved by the development of new reagents.

Most investigators who have examined this problem consider that the precipitate varies in composition according to the formula $K_{2-x}Na_{1+x}[Co(NO_2)_6]H_2O$, where x varies between 0 and 1. Under certain conditions, such as those in HAMID's method, x is of the order 0.1 or less, but the value $x = 0$ appears to be unattainable. Another way of looking at it is to consider that the 2 compounds $K_2Na[Co(NO_2)_6].H_2O$ and $K.Na_2[Co(NO_2)_6].H_2O$ are formed in varying amounts. Indeed, the latter conception is to be preferred, otherwise we have to accept the existence of a limitless number of coumponds containing varying amounts of sodium and potassium. It seems inconceivable to us that the formation of only these 2 insoluble salts can occur; one could reasonably expect some of the third insoluble salt of this series, the tripotassium salt, to be formed.

We now advance a third possibility. Although the compounds $K_2Na[Co(NO_2)_6].H_2O$ and $K.Na_2[Co(NO_2)_6].H_2O$ are often referred to in the literature, we have been unable to find any evidence that these compounds have been isolated as such. The only two compounds of this type, the existence of which can be accepted with any certainty, are the tripotassium salt and the trisodium salt. It may be that the variable composition of the precipitate is due to mixed crystal formation between these two compounds, and it is then unnecessary to assume the formation of other compounds whose existence has yet to be proved. In an attempt to obtain further information on this problem, an X-ray investigation of these compounds has been started, the findings of which will be communicated at a later date.

A preliminary X-ray examination of precipitates obtained by the Wilcox and the Hamid methods bears out the results recorded in Tables I and II. Those obtained by the Wilcox method show different displacement of the diffraction pattern, whereas the variation in the precipitates obtained by the Hamid method is much less marked.

EXPERIMENTAL

The Determination of Potassium by the Wilcox Method

Procedure: 1 ml of 1 N nitric acid and 5 ml of freshly-prepared and filtered trisodium cobaltinitrite solution (containing 1 g of the salt) were added to 10 ml of the solution containing potassium (as the chloride). The mixture was stirred, and allowed to stand for 2 hours. The precipitate was then filtered on a porcelain filter crucible using 0.01 N nitric acid to effect the transference, washed 10 times with 2 ml lots of the same acid and dried at the pump.

The precipitate was washed into a 250 ml beaker, the crucible placed in the beaker and the washings made up to approximately 100 ml with water. 20 ml of 0.5 N sodium hydroxide were added and the solution boiled for 3 minutes. A slight excess of 0.05 N potassium permanganate was withdrawn into another beaker and diluted to about 50 ml with water. 5 ml of concentrated sulphuric acid were added and the solution cooled. The hot cobaltinitrite solution was then poured into the cold permanganate solution, the crucible transferred and the beaker washed with a little water. An excess of standard sodium oxalate solution (0.1 N) was added, the solution boiled, and the titration completed with the standard permanganate.

TABLE I

THE DETERMINATION OF POTASSIUM BY THE WILCOX METHOD

K present (mg)	K found (mg)	K present (mg)	K found (mg)
10.00	10.54	5.00	4.92
10.00	9.59	5.00	4.78
10.00	9.89	3.00	3.51
10.00	10.37	3.00	3.28
10.00	9.17	2.00	1.91
5.00	5.04	2.00	2.14
5.00	5.25	1.00	1.12
		1.00	1.15

The Determination of Potassium by the Hamid Method

Preparation of the Reagent: A solution containing 220 g of sodium nitrite in 400 ml of water was added to 113 g of cobalt acetate dissolved in 300 ml of water and 100 ml of glacial acetic acid. The mixture was shaken, warmed, and nitrogen oxides removed by evacuation at the water-pump. After standing overnight the mixture was filtered and diluted to 1000 ml with water.

References p. 481.

Procedure: 1 ml of reagent was added to 10 ml of the standard potassium solution previously acidified with 1 or 2 drops of glacial acetic acid, and the mixture evaporated to dryness on the water-bath. The residue was transferred to a porcelain filter-crucible using 5 per cent acetic acid, and finally washed with water. Some determinations were completed titrimetrically as in the previous method; others were completed gravimetrically by washing with five 2 ml lots of ethanol after the precipitate had been washed free from acetic acid, then with five 2 ml lots of ether, and dried in an oven at 100° C (for not longer than 20 minutes) and weighed. The results are recorded in Table II. Table III includes the same figures after being multiplied by the factor 0.97.

TABLE II

THE DETERMINATION OF POTASSIUM BY THE HAMID METHOD

K present mg	K found. Gravimetric Method mg			K found. Titrimetric Method mg		
	KCl	KBr	K_2SO_4	KCl	KBr	K_2SO_4
20.00	20.56	—	—	—	—	—
	20.66	—	—	—	—	—
10.00	10.30	10.32	10.38	10.33	10.36	10.25
	10.28	10.28	—	10.38	10.28	10.38
	10.30	10.35	—	10.40	—	—
5.00	5.15	5.12	5.19	5.16	5.15	5.15
	5.15	5.18	—	5.15	5.17	5.14
	—	—	—	5.12	5.12	5.15
2.00	2.06	2.10	2.10	2.11	2.08	2.10
	2.12	2.00	—	2.08	—	2.09
	—	2.11	—	—	—	—
1.00	1.10	1.10	1.08	1.06	1.08	1.09
	1.05	1.09	1.05	1.03	1.05	1.10
	1.06	1.06	—	—	—	—
0.50	0.53	—	—	—	—	—
	0.54	—	—	—	—	—
0.10	0.12	—	—	—	—	—
	0.12	—	—	—	—	—

In the method we finally adopted for the determination of sodium and potassium in coal ash, (details of which will be published when the results are available from several co-operating laboratories who are comparing the method with the British Standard method), 1.0 g of ash is treated according to the LAWRENCE SMITH fusion procedure and the leachings made up to 100 ml. 25 ml of this solution are then taken for the determination of potassium. To express the results obtained as a percentage on the ash it is necessary to multiply the number of mg found by 0.4. The results to be expected under these conditions calculated from those in Table III by multiplying by 0.4 are recorded in Table IV. The results have been considered as a whole, regardless of which salt of potassium was used, or whether the determination was completed gravimetrically or titrimetrically.

In practice it would be uncommon to find a potassium content as high as 4.0 per cent in coal or coke ash, hence only two determinations were made at a potassium concentration equivalent to 8.0 per cent (20 mg). For amounts of potassium less than 0.4 per cent, both weighing and titration errors would be appreciable and only four determinations were carried out below this level.

It will be seen that for an analysis of this type the results are reasonably satisfactory.

References p. 481.

TABLE III

RESULTS BY THE HAMID METHOD (RECALCULATED BY MULTIPLYING BY 0.97)

K present mg	K found. Gravimetric Method mg			K found. Titrimetric Method mg		
	KCl	KBr	K_2SO_4	KCl	KBr	K_2SO_4
20.00	19.94	—	—	—	—	—
	20.04	—	—	—	—	—
10.00	10.00	10.01	10.07	10.02	10.05	9.94
	9.97	9.97	—	10.07	9.97	10.07
	10.00	10.04	—	10.09	—	—
5.00	5.00	4.97	5.03	5.01	5.00	5.00
	5.00	5.03	—	5.00	5.02	4.99
	—	—	—	4.97	4.97	5.00
2.00	2.00	2.04	2.04	2.05	2.02	2.04
	2.06	1.94	—	2.02	—	2.03
	—	2.05	—	—	—	—
1.00	1.07	1.07	1.05	1.03	1.05	1.06
	1.02	1.06	1.02	1.00	1.02	1.07
	1.03	1.03	—	—	—	—
0.50	0.52	—	—	—	—	—
	0.53	—	—	—	—	—
0.10	0.12	—	—	—	—	—
	0.12	—	—	—	—	—

TABLE IV

THE RESULTS OF TABLE III CALCULATED AS A PERCENTAGE UNDER THE CONDITIONS OF AN ACTUAL DETERMINATION

K present in ash (per cent)	K found (per cent)		
	Highest value	Lowest value	Mean
8.00	8.02	7.98	8.00 (2 results)
4.00	4.04	3.98	4.01 (14 results)
2.00	2.01	1.99	2.00 (14 results)
0.80	0.82	0.78	0.81 (11 results)
0.40	0.43	0.40	0.42 (14 results)
0.20	0.21	0.21	0.21 (2 results)
0.04	0.05	0.05	0.05 (2 results)

ACKNOWLEDGEMENTS

Our thanks are due to Mr C. E. Spooner of the N. Western Divisional Laboratory of the National Coal Board, who carried out the statistical examination and to Mr H. E. Blayden, of Kings College, Newcastle who undertook the X-ray examination of the precipitates.

References p. 481.

SUMMARY

With the object of developing a rapid method for the determination of potassium in coal and coke ash, an examination has been made of the methods of Wilcox and of Hamid, in which potassium is determined as the cobaltinitrite.

Results obtained by the Wilcox method gave very poor reproducibility. Those obtained by the Hamid method gave better reproducibility, but were higher than required. Since the relationship was fairly constant an empirical factor was derived which, when applied to the determined figures gave results approximating to the truth. Where results of high accuracy are required, the method cannot be recommended, but for the analysis of coal ash the results fall within acceptable limits.

An X-ray examination of the precipitates bears out the analytical results.

RÉSUMÉ

En vue d'établir une méthode rapide pour le dosage du potassium dans les charbons ou dans les cendres de coke, les auteurs ont examiné les méthodes de Wilcox et de Hamid. Dans ces 2 procédés, le potassium est dosé sous forme de cobaltinitrite.

Les résultats obtenus par la méthode de Wilcox sont peu reproductibles, tandis que pour ceux obtenus par la méthode de Hamid, la reproductibilité est meilleure, mais les valeurs trouvées sont trop fortes. En se servant d'un facteur de correction, on peut obtenir des résultats satisfaisants. Pour des dosages très précis, la méthode ne peut pas être recommandée, mais pour l'analyse des cendres de charbons, les erreurs faites sont acceptables.

Un examen aux rayons X confirme les résultats analytiques.

ZUSAMMENFASSUNG

Um eine rasche Methode zur Bestimmung von Kalium in Kohle und Koksasche zu entwickeln, wurden die Verfahren von Wilcox und von Hamid untersucht; in diesen beiden Verfahren wird das Kalium als Cobaltinitrit bestimmt.

Die mit der Wilcox'schen Methode erhaltenen Werte sind schlecht reproduzierbar, während die Hamid'sche Methode besser reproduzierbare, aber zu hohe Werte gibt. Mit der letztgenannten Methode erhält man befriedigende Ergebnisse, wenn man einen Korrekturfaktor anwendet. Für sehr genaue Bestimmungen kann die Methode nicht empfohlen werden, aber für die Analyse von Kohlenaschen genügt die Genauigkeit des Verfahrens.

Eine Untersuchung der Niederschläge mit Röntgenstrahlen bestätigt die analytischen Ergebnisse.

REFERENCES

[1] C. C. Miller and F. Traves, *J. Chem. Soc.*, (1936) 1390.
[2] J. Haslam and J. Beely, *Analyst*, 66 (1941) 185.
[3] C. S. Piper, *J. Soc. Chem. Ind.*, 53 (1934) 392 T.
[4] T. Gaspar y Arnal, *Anal. soc. espan. fis. quim.*, 24 (1926) 99.
[5] I. V. Tananaev and E. Dzhaparidze, *Zavodsk. Lab.*, 6 (1937) 1079.
[6] D. D. van Slyke and W. K. Rieben, *J. Biol. Chem.*, 156 (1944) 743.
[7] M. I. Il'menev. *Zavodsk. Lab.*, 6 (1937) 1018.
[8] I. M. Kolthoff and G. H. Bendix, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 11 (1939) 94.
[9] W. R. Wiggins and C. E. Wood, *J. Inst. Pet. Tech.*, 21 (1935) 200.
[10] H. H. Willard and A. J. Boyle, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 13 (1941) 137.
[11] M. A. Hamid, *Analyst*, 51 (1926) 450.
[12] L. V. Wilcox, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 9 (1937) 136.
[13] I. W. Wander, *ibid.*, 14 (1942) 471.

Received February 13th, 1950

DIE VERWENDUNG VON THIOACETAMID IN DER QUANTITATIVEN ANALYSE

IV. DIE BESTIMMUNG VON KUPFER

von

H. FLASCHKA UND H. JAKOBLJEVICH

Institut für anorganische und analytische Chemie der Universität Graz
(Vorstand: Prof. Dr A. Musil) *(Österreich)*

A. ALLGEMEINES

Als weiterer Beitrag zur Untersuchung quantitativer Sulfidfällungen mittels Thioacetamid wurde die Bestimmung des Kupfers bearbeitet. Die Vorteile der Methode wurden bereits in früheren Arbeiten[1,2,3] eingehend dargelegt. Auch hier zeigte sich, dass das Thioacetamid dem gasförmigen Schwefelwasserstoff überlegen ist. Die Fällung nach Zugabe von Thioacetamid aus kochender Lösung führt in viel kürzerer Zeit zu einem grobpulvrigen (aus salzsaurer Lösung meist deutlich kristallinen) Niederschlag, der überaus leicht zu filtrieren ist und kaum Neigung zur Oxydation am Filter zeigt. (Vergl. Busse[4].) Die günstige Beschaffenheit des Niederschlages erleichtert auch hier das Waschen erheblich, was im Hinblick auf Trennungen von Bedeutung ist. Bezüglich der Konzentrationsbereiche unter Verwendung verschiedener Säurezusätze (untersucht wurde die Fällung aus schwefel-, salz-, salpetersaurer und ammoniakalischer Lösung) gelten die gleichen Bedingungen wie bei Schwefelwasserstoff. Über die ausführliche Literaturzusammenstellung auf diesem Gebiete vergleich E. Brennecke[5]. Der an sich möglichen Fällung des Kupfers als Sulfid mittels Thiosulfat gegenüber, die ebenfalls den Vorteil der Nichtverwendung gasförmigen Schwefelwasserstoffes besitzt, ist unsere Methode insofern überlegen, als keinerlei fremde, schwer entfernbare Kationen in den Gang der Analyse eingebracht werden.

Bei der Zugabe von Thioacetamid zu einer Cl-Ionen enthaltenden Kupfer(II)-salzlösung bildet sich ein, besonders in der Kälte, ziemlich beständiger Niederschlag weisser, dicht verfilzter, langer Kristallnadeln. Diese zersetzen sich in der Hitze, besonders rasch bei höherer Säurekonzentration, sowie durch überschüssiges Thioacetamid unter Abscheidung von Kupfersulfid. Kurnakow[6] hat mehrere Verbindungen, die bei Zusammengiessen einer salzsauren Kupfer(I)-lösung mit Thioacetamid entstehen, zur Diskussion gestellt. Nach diesem Autor soll sich vorwiegend die Verbinding CuCl.4Thioacetamid bilden. Auch andere Schwermetalle geben ähnliche Verbindungen (Hg, Pt, Pd). Kurnakow schreibt

Literatur S. 485.

allerdings bei der genannten Verbindung von Prismen, sodass es fraglich ist, ob unsere Verbindung (aus Cu (II)-lösung!) damit identisch ist. Von einer näheren Untersuchung dieser Verbindung konnte im Zusammenhange mit der Sulfidfällung Abstand genommen werden, da sie wegen der vollständigen Zersetzung unter Bildung von Kupfersulfid für die Bestimmung unwesentlich ist. Wegen eines zu erwartenden günstigen Umrechnungsfaktors diese Verbindung zu gravimetrischen Zwecken heranzuziehen, ist vor allem an ihrer Zersetzlichkeit gescheitert.

Da die Bestimmung des Kupfers als Sulfid nach ROSE kaum mehr Bedeutung besitzt und das Verglühen zu Oxyd leicht Überwerte ergibt, wurden die Niederschläge nach Veraschen des Filters und Verglühen in Schwefelsäure gelöst und nach BRUHNS[7] titriert. Dem hier anzubringenden, an sich berechtigten, Einwand, dass sich unter diesen Umständen die Sulfidfällung erübrigt, sei entgegengehalten, dass wir fürs erste die Kupferfällung an reinen Lösungen studieren wollten und über die Anwendung der neuen Methode zu Trennungen gesondert berichten werden.

B. DURCHFÜHRUNG DER VERSUCHE

1. *Lösungen*

a. Thioacetamid wurde in 2 %iger Lösung verwendet. Zur Fällung von 10 mg Kupfer sind theoretisch 0.59 ml der Lösung erforderlich (berechnet auf CuS). Ein Überschuss von mindestens 20 % über den berechneten Wert muss zugegeben werden, ein Zuviel schadet nicht.

b. Kristallisiertes Kupfersulfat *p.a.* wurde in Wasser gelöst und der Gehalt der Lösung elektrolytisch und titrimetrisch nach BRUHNS UND HAEN-LOW bestimmt.

c. Kupfer(II)nitrat wurde in Wasser gelöst und der Titer durch Fällung mit H_2S und Titration nach Bruhns bestimmt.

Die Bemessung der Probelösung erfolgte aus Pipetten.

2. *Fällung aus schwefelsaurer Lösung*

Die Probelösung wird an Schwefelsäure 1 bis 6 normal gemacht und zum Sieden erhitzt. Bei Zugabe von Thioacetamid entsteht augenblicklich eine weisse Trübung, die rasch über schmutziggrün und braun in eine grünlich-schwarze Fällung übergeht. Man nimmt von der Flamme, lässt einige Minuten stehen und filtriert durch Weissbandfilter. Beachtenswert ist, dass bei geringeren Säurekonzentrationen die Lösung einige Zeit gekocht werden muss, um einen gut filtrierbaren, körnigen Niederschlag zu erhalten. Bei Lösungen, die über 3 N an Säure sind, tritt das Zusammenballen des Niederschlages sofort auf. Dies steht in Übereinstimmung mit den Befunden von MAJDEL[8].

Nach dem Waschen des Niederschlages mit Wasser wird nass verascht und geglüht. Der Glührückstand wird mit einem Glasstab zerrieben, in verdünnter Schwefelsäure gelöst und nach Zugabe von Kaliumthiocyanat und Kaliumjodid

Literatur S. 485.

TABELLE I

BESTIMMUNG DES Cu DURCH FÄLLUNG ALS SULFID UND TITRATION MIT *N*/10 $Na_2S_2O_3$-LÖSUNG NACH VERGLÜHEN UND LÖSEN IN H_2SO_4

Cu in mg		Differenz	
gegeben	gefunden	mg	%
15.5	15.6	+0.1	+0.65
	15.5	±0.0	±0.00
31.0	30.9	−0.1	−0.32
	31.0	±0.0	±0.00
62.1	62.0	−0.1	−0.16
	62.3	+0.2	+0.32
93.1	92.9	−0.2	−0.21
	93.3	+0.2	+0.21
155.2	155.5	+0.3	+0.19
	155.0	−0.2	−0.13
310.4	310.1	−0.3	−0,10
	310.5	+0.1	+0.03

mit Thiosulfat gegen Stärke von tiefblau auf leicht violett titriert. Über die Werte, die nach diesem Verfahren erhalten wurden gibt Tabelle I Aufschluss.

3. *Fällung aus salzsaurer Lösung*

Die an Salzsäure höchstens 2 *N* Probe wird erwärmt, mit Thioacetamidlösung versetzt und zum Sieden erhitzt. Die vorerst entstehende, schon eingangs erwähnte, Anlagerungsverbindung zersetzt sich rasch, besonders dann, wenn man 1 bis 2 Tropfen konzentrierte Salzsäure während des Kochens einfallen lässt. Hat sich das schwarze Sulfid zusammengeballt, wird vom Feuer genommen und wie unter 2. weiter verfahren. Die Werte liegen nicht anders als in Tabelle I angeführt, sodass auf die Wiedergabe von Beleganalysen verzichtet werden kann. Es sei nur auf die Versuche hingewiesen, sofort nach der Fällung zu filtrieren, was zu Minuswerten geführt hat, die ca. 1 % unter dem gegebenen Wert lagen. Die Wartezeit von mindestens 3 Minuten zwischen Beendigung des Kochens und Beginn der Filtration ist also unbedingt einzuhalten.

4. *Fällung aus salpetersaurer Lösung*

Die Fällung aus salpetersaurer Lösung ist gegen ein Zuviel an freier Säure besonders empfindlich. Es ist eine Normalität von maximal 0.5 zulässig. Bei höheren Säurekonzentrationen treten Zersetzungen auf. Unter Einhaltung dieser Bedingung werden aber durchaus einwandfreie Resultate erzielt. Vorgang der Fällung und der Verarbeitung des Niederschlages geschehen wie oben angeführt. Die Schwankungsbreite der Resultate ist die gleiche wie bei den Beispielen der Tabelle I.

5. *Fällung aus ammoniakalischer Lösung*

Diese Art der Fällung wurde im Hinblick auf die Wichtigkeit für die Trennung

Literatur S. 485.

des Kupfers von Metallen, deren Sulfide in Alkalien löslich sind, durchgeführt. Beim Versetzen der ammoniakalischen Kupfersalzlösung entsteht sofort ein brauner, voluminöser Niederschlag, der beim Erwärmen schwarz wird. Bei Fehlen einer genügenden Menge von Ammoniumsalzen läuft der Niederschlag trotz längerem Kochen kolloidal durch das Filter. Setzt man aber Ammoniumchlorid oder -nitrat zu, so ballt sich der Niederschlag nach kurzem Kochen zusammen und ist wie früher angegeben zu filtrieren und zu waschen. Die weitere Verarbeitung geschieht in der bereits angegebenen Art. Auch hier liegen die Schwankungen der Resultate nur innerhalb der Tropfengenauigkeit der angewandten Titrationsmethode, wie sie aus der Tabelle zu ersehen sind. Resultate getrennt anzuführen, glauben wir, erübrigt sich auch hier.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Fällung des Kupfers mittels Thioacetamid aus heisser Lösung als Sulfid wird untersucht. Die Normalitäten für verschiedene Säuren zur quantitativen Fällung betragen: Schwefelsäure bis 6 *N*, Salzsäure bis 2 *N* und Salpetersäure bis 0.5 *N*. Auch aus ammoniakalischer Lösung ist die Fällung rasch und quantitativ.

Nach nasser Veraschung wird zum Oxyd verglüht, dieses in Schwefelsäure gelöst und jodometrisch titriert. Die gefundenen Werte weichen von den berechneten um ca. 0.3 mg maximal ab (bei Mengen zwischen 15 und 310 mg Cu).

SUMMARY

The precipitation of copper from hot solution by means of thioacetamide has been investigated. The normalities of the various acids for quantitative precipitation are: sulphuric acid up to 6*N*, hydrochloric acid up to 2*N*, and nitric acid up to 0.5*N*. The precipitation is also rapid and quantitative from ammoniacal solution.

After wet incineration, the precipitate is ignited to the oxide, dissolved in sulphuric acid, and titrated iodometrically. For amounts of copper varying between 15 and 310 mg, the maximum deviations from the calculated values are *ca.* 0.3 mg.

RÉSUMÉ

Les auteurs ont étudié la précipitation du cuivre, à chaud, à l'aide de thioacétamide. Les normalités des différents acides, permettant une précipitation quantitative, sont les suivantes: H_2SO_4 jusqu'à 6*N*, HCl jusqu'à 2*N* et HNO_3 jusqu'à 0.5*N*. De même, en solution ammoniacale, la précipitation est rapide et quantitative.

Après incinération, le précipité est calciné, à l'état d'oxyde, dissous dans l'acide sulfurique et titré par iodométrie. Les poids trouvés peuvent varier au maximum de 0.3 mg, environ (pour des quantités de cuivre de 15 à 310 mg).

LITERATUR

[1] H. Flaschka und H. Jakobljevich, *Anal. Chim. Acta*, 4 (1950) 247.
[2] dieselben, *ibid.*, 4 (1950) 351.
[3] dieselben, *ibid.*, 4 (1950) 356.
[4] E. Busse, *Z. anal. Chem.*, 17 (1878) 53.
[5] E. Brennecke, *Schwefelwasserstoff in der quantitativen Analyse*, F. Enke, Stuttgart (1939) S. 19-35.
[6] N. Kurnakow, *Ber.*, 27 (1894) Ref. 46.
[7] G. Bruhns, *Chem. Ztg.*, 42 (1918) 301.
[8] J. Majdel, *Z. anal. Chem.*, 79 (1929) 38.

Eingegangen den 7. April 1950

DIE VERWENDUNG VON THIOACETAMID IN DER QUANTITATIVEN ANALYSE

V. DIE BESTIMMUNG VON ARSEN

von

H. FLASCHKA UND H. JAKOBLJEVICH

Institut für anorganische und analytische Chemie der Universität Graz
(Vorstand: Prof. Dr A. MUSIL) *(Österreich)*

A. ALLGEMEINES

Nachdem bereits über die Abscheidung des Antimons[1], Wismuts[2], Molybdäns[3] und Kupfers[4] berichtet wurde, sei nun über die Sulfidfällung des Arsens unter Verwendung von Thioacetamid referiert.

War bei den bisher bearbeiteten Sulfiden eine besondere Art der Niederschlagsbehandlung nötig, z.B. Erhitzen im CO_2-Strom oder Verglühen zu Oxyd, so kommt für das Arsen in seinen beiden Wertigkeitsstufen fast nur das blosse Trocknen bei erhöhter Temperatur in Frage. Damit gewinnen jegliche Einschlüsse von Fremdionen oder Schwefel grössere Bedeutung. Zudem erfordert die Eigenheit des Thioacetamids, sich nur in der Wärme mit hinreichender Geschwindigkeit zu zersetzen, das Arbeiten in erhitzten Lösungen. Damit wird die Fällung des Arsen(V) aus, von manchen Autoren bevorzugter, eisgekühlter Lösung bei Anwendung von Thioacetamid unmöglich.

Das Arbeiten in erwärmten Lösungen erfordert aber bei Anwesenheit von Chlorion eine gewisse Vorsicht, um Verluste durch Verflüchtigung von Arsenchlorid zu vermeiden. Das Arsen(III) zeigt besonders starke Neigung verschiedene, in der Lösung vorhandene, Stoffe zu adsorbieren (z.B. auch Indikatoren u.a.m.), sodass stets mit Überwerten zu rechnen ist. Aus salzsaurer Lösung gefälltes Arsen(III)-sulfid ist obendrein durch einen mit steigender Chlorionenkonzentration zunehmenden Chlorgehalt verunreinigt. Über zahlreiche diesbezügliche Untersuchungen ist in der Monographie von E. BRENNECKE[5] eingehend berichtet worden (siehe dort).

Dass in unserem speziellen Falle die Überwerte durch das Thioacetamid oder seine Zersetzungsprodukte verursacht werden, möchten wir aus der Tatsache schliessen, dass mit steigender Zugabe des Fällungsmittels eine Vergrösserung der Pluswerte parallel läuft. Setzt man nur die eben zur Fällung des Arsens nötige Menge Thioacetamid zu, so erhält man bei der Auswaage den theoretischen Wert an Arsen(III)-sulfid. Dass die Überwerte nicht (oder zumindestens nicht aus-

Literatur S. 489.

schliesslich) durch Schwefelausscheidung bedingt sind, geht daraus hervor, dass auch mehrstündiges Kochen mit Schwefelkohlenstoff kaum eine Erniedrigung bewirkt. Es ist aber, da bei Analysen die genaue Menge Arsen meist unbekannt ist, Thioacetamid im Überschuss zugegeben, sodass nach Beendigung der Fällung ein leichter H_2S-Geruch über der Lösung anzeigt, dass genügend Fällungsmittel vorhanden ist.

Wie aus Tabelle I ersichtlich, lässt sich durch Verwendung eines empirischen Faktors, der um ca. 0.6 % niedriger ist als der stöchiometrische, eine nicht unbedeutende Verbesserung der Ergebnisse erzielen.

Beim Arsen (V) hingegen ist kaum und wenn, dann nur mit einer ausserordentlich geringfügigen Neigung zu Plusfehlern zu rechnen, sodass wir diese Art der Abscheidung bevorzugen, zumal die Aufoxydation mittels Bromwasser unschwer und rasch durchzuführen ist.

Die Fällung des Arsens beider Wertigkeitsstufen durch Ansäuern der heissen, mit Thioacetamid versetzen, ammoniakalischen Lösung ergibt denselben Befund. Im Gegensatz zu fast theoretischen Werten des Arsen(V) erhöhte Auswaagen bei Arsen(III).

B. DURCHFÜHRUNG DER VERSUCHE

1. *Lösungen*

a. Thioacetamid wurde in 2 %iger, wässeriger Lösung verwendet. Zur Fällung von 10 mg As_2S_3 bzw. As_2S_5 sind 0.46 bzw. 0.60 ml der Lösung nötig.

b. Arsentrioxyd wurde sublimiert, eingewogen, in verdünnter Salzsäure gelöst und mit Wasser auf ein bekanntes Volum gebracht. Eine Kontrolle des Titers wurde mittels Bromattitration durchgeführt.

c. Für die Arsen(V)-fällungen wurde obige Lösung (b) mittels Bromwasser in schwach salzsaurer Lösung oxydiert und der Bromüberschuss verkocht.

d. $Na_2HAsO_4 \cdot 7H_2O$ wurde eingewogen, gelöst und mit Wasser auf ein bekanntes Volum gebracht. Der Gehalt wurde durch Fällung mit Schwefelwasserstoff überprüft.

Die Bemessung der Proben erfolgte mit Pipetten.

2. *Fällung des Arsen(III) aus saurer Lösung*

Die Probe wird an Salzsäure ca. 1 normal (quantitative Fällung tritt auch bei höherer Säurekonzentration ein, jedoch liegen die Werte dann viel zu hoch) oder an Schwefelsäure ca. 6 *N* gemacht, mit Thioacetamid versetzt und erhitzt. Beim ersten Blasenwerfen ballt sich der Niederschlag zusammen, es wird vom Feuer genommen und einige Minuten stehen gelassen. Man filtriert durch einen Porzellanfiltertiegel, wäscht mit kaltem Wasser und trocknet bei 110-115° bis zur Gewichtskonstanz, die je nach Niederschlagsmenge in 20 bis 60 Minuten erreicht wird. Die so erhaltenen Werte sind in Tabelle I zusammengestellt.

Literatur S. 489.

TABELLE I

FÄLLUNG DES ARSEN (III) AUS SALZSAURER LÖSUNG: GETROCKNET BEI 110–115°C, 1 ml LÖSUNG ENTSPRICHT 2.500 mg As_2S_3

a: direkte Auswaage, b: mit empirischem Faktor, der um 0.6% kleiner ist als der stöchiometrische.

As_2S_3 in mg			Differenz in		
gegeben	gefunden		mg	%	
	a.	b.		a.	b.
25.0	25.2	25.1	+0.2	+0.80	+0.40
50.0	50.2	49.9	+0.2	+0.40	—0.20
	50.4	50.1	+0.4	+0.80	+0.20
75.0	75.3	74.9	+0.3	+0.40	—0.13
	75.5	75.0	+0.5	+0.67	±0.00
111.0	111.2	110.5	+0.2	+0.18	—0.45
	111.5	110.8	+0.5	+0.45	—0.18
	112.0	111.3	+1.0	+0.90	+0.27
125.0	125.6	124.9	+0.6	+0.48	—0.08
	125.4	124.7	+0.4	+0.32	—0.24
	125.9	125.1	+0.9	+0.72	+0.08
250.0	251.8	250.3	+1.8	+0.72	+0.12

3. *Fällung des Arsen(V) aus saurer Lösung*

Die Probe wird an Salz- oder Schwefelsäure bis 6*N* gemacht, mit Thioacetamid versetzt und auf ca. 90° erhitzt. Schon bei niederer Temperatur entsteht eine gelbe Trübung, die erst nach milchigweiss aufhellt, worauf sofort das gelbe Sulfid ausfällt und sich zusammenballt. Es kann sofort filtriert werden. Nach dem Waschen mit kaltem Wasser wird bei 105° (nicht höher!) getrocknet. Es steht zu vermuten, dass der Niederschlag die Zusammensetzung $As_2S_3 + 2S$ besitzt. Ein frisch gefällter Niederschlag wurde nach dem Waschen mit Ammoniumcarbonat behandelt, wobei ein in Schwefelkohlenstoff löslicher Rückstand verblieb. Seine Menge betrug 18 mg, während 19 mg zu erwarten gewesen wären. Tabelle II zeigt die mit dieser Vorschrift erhaltenen Werte.

4. *Fällung des Arsen(III) und Arsen(V) durch Ansäuern der ammoniakalischen Lösung*

Diese Art der Fällung wurde in Hinblick auf die Bedeutung zu Trennungen von Sulfobasen untersucht. Man versetzt die Probe mit Ammoniak und Thioacetamid, erhitzt zum Sieden und säuert mit verdünnter Salzsäure an. Die Niederschläge fallen sofort aus. Man gibt nunmehr noch etwas Thioacetamid zu, dass die Lösung leicht nach Schwefelwasserstoff riecht. Die Sulfide sind etwas weniger leicht filtrierbar als bei der Fällung aus saurer Lösung. Ihre weitere Behandlung vollzieht sich wie oben schon angegeben. Auch hier liegen die Werte beim Arsen (III) stets zu hoch. Die Genauigkeit liegt in denselben Grenzen, die aus Tabelle I bzw. II ersichtlich sind.

Literatur S. 489.

TABELLE II

FÄLLUNG DES ARSEN(V) AUS SALZSAURER LÖSUNG, GETROCKNET BEI 105°C, 1 ml LÖSUNG ENTSPRICHT 3.100 mg As_2S_5

As_2S_5 in mg		Differenz in		Säuregehalt N
gegeben	gefunden	mg	%	
15.5	15.7	+0.2	+1.29	1
31.0	31.1	+0.1	+0.32	1
62.0	62.1	+0.1	+0.16	6
	62.3	+0.3	+0.48	1
94.7	94.6	—0.1	—0.11	1
139.5	139.7	+0.2	+0.14	3
	139.5	+0.0	±0.00	6
158.9	158.8	—0.1	—0.06	6

ZUSAMMENFASSUNG

Arsen lässt sich in beiden Wertigkeitsstufen mittels Thioacetamid aus saurer Lösung sowie durch Ansäuern der ammoniakalischen Lösung einwandfrei fällen. Für das Arsen (V) wurde bei Auswaagen von 15 bis 160 mg As_2S_5 eine durchschnittliche Abweichung von ± 0.2 mg (meist +) festgestellt. Da die Oxydation des Arsens mit Bromwasser einfach und rasch durchzuführen ist, empfiehlt es sich die Abscheidung des Arsen (V) zu bevorzugen.

SUMMARY

In both its oxidations stages, arsenic can be completely precipitated by means of thioacetamide from acid solution as well as by acidification of its ammoniacal solution. For pentavalent arsenic, an average deviation of ± 0.2 mg (mostly +) was observed for 15–160 mg As_2S_5 as starting material. Since the oxidation of arsenic by bromine water is simple and rapid, it is to be recommended for the separation of pentavalent arsenic.

RÉSUMÉ

L'arsenic, sous ses deux valences, précipite par la thioacétamide, soit en solution acide, soit après acidification d'une solution ammoniacale. L'arsenic (V) pour des quantités de 15 à 160 mg de As_2S_5 peut être dosé à ± 0.2 mg (généralement +). L'oxydation de l'arsenic s'effectuant facilement et rapidement, par l'eau de brome, il est recommandé de précipiter l'arsenic à l'état pentavalent.

LITERATUR

[1] H. Flaschka und H. Jakobljevich, *Anal. Chim. Acta*, 4 (1950) 247.
[2] dieselben, *ibid.*, 4 (1950) 351.
[3] dieselben, *ibid.*, 4 (1950) 356.
[4] dieselben, *ibid.*, 4 (1950) 482.
[5] E. Brennecke, *Schwefelwasserstoff in der quantitativen Analyse*, F. Enke, Stuttgart (1939) S. 63-78.

Eingegangen den 21. April 1950

SUR LA THERMOGRAVIMÉTRIE DES PRÉCIPITÉS ANALYTIQUES

XL. DOSAGE DU VANADIUM*

par
CLÉMENT DUVAL
Laboratoire de Chimie B, Sorbonne, Paris
et
ANDRÉ MORETTE
Laboratoire de Chimie minérale, Faculté de Pharmacie, Paris (France)

On a proposé, en vue de son dosage gravimétrique, de précipiter le vanadium sous l'une des formes suivantes:

Vanadate d'ammonium,
„ mercureux,
„ de baryum (milieu acide et milieu alcalin),
„ de plomb,
„ d'argent (milieu acide et milieu alcalin),
„ d'uranium(VI),
„ de manganèse,
„ de cobaltihexammine (milieu acide, neutre et alcalin),
Complexe interne avec l'α-nitroso β-naphtol,
„ „ „ le cupferron,
„ „ „ l'oxine,
„ „ „ la dicyanodiamidine,
Vanadate de strychnine.

Nous allons examiner les courbes de thermolyse de ces précipités afin d'en tirer une étude critique du dosage du vanadium.

Signalons auparavant que nous avons dû laisser de côté la précipitation avec le sulfure d'ammonium (Norblad[1]) qui conduit à des résultats inconstants et avec le benzoate ou le cinnamate d'ammonium (Shemyakin, Adamovich et Pavlova)[2] qui présente un défaut de technique, la forte acidité requise pour le milieu étant cause de la précipitation des acides organiques utilisés.

1. *Métavanadate d'ammomiun*

Ce sel, pris légèrement humide [3, 4] donne un palier horizontal (Fig. 1) entre

---

* Pour XXXIX (Argent), voir Y. Marin et C. Duval, *Anal. Chim. Acta,* 4 (1950) 393.

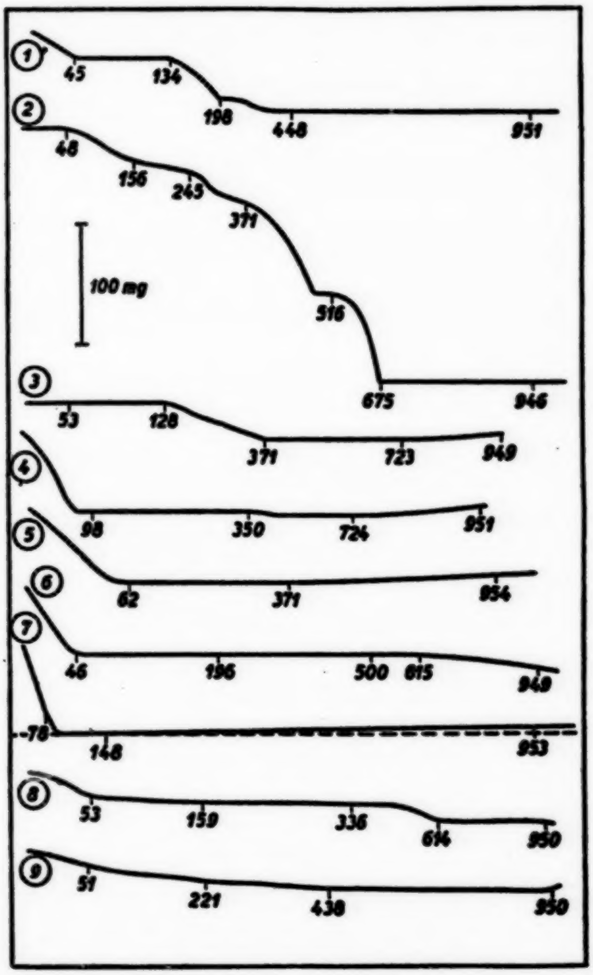
45° et 134°, satisfaisant bien à la composition VO_3NH_4. De 134° à 198°, la perte de poids correspond à l'élimination de la totalité de son ammoniac, en donnant l'acide métavanadique VO_3H, ce qui suggère une méthode d'obtention possible pour ce dérivé; mais, celui-ci n'est pas stable; dès 206°, il commence à se déshydrater, et, à 448°, on obtient quantitativement l'anhydride V_2O_5; ce dernier est bien stable jusqu'à 951°. Comme il est bien connu, cette méthode ne peut être employée pour le dosage précis du vanadium.

2. *Vanadate mercureux*

La précipitation de ce produit a été faite au voisinage de la neutralité. La courbe tracée avec le mélange obtenu (Fig. 2) indique une perte de poids à partir de 60° (eau, mercure, acide azotique) et jusqu'à 670°. Le palier horizontal de l'anhydride vanadique s'étend alors de 675° à 946°. Cette méthode, qui est sans doute la plus précise pour doser le vanadium, ne peut cependant pas nous servir pour effectuer son dosage automatique car le précipité n'a pas de formule définie; il retient des sels de mercure en excès.

3. *Vanadate de baryum*
(milieu acide)

Le chlorure de baryum précipite à pH 4.2, suivant Carrière et Guiter[7], le métavanadate d'ammonium; c'est le sel monohydraté $(VO_3)_2Ba.H_2O$ qui se forme et qui est stable,



Courbes de thermolyse des dérivés du vanadium:
Fig. 1. Métavanadate d'ammonium;
Fig. 2. Vanadate mercureux;
Fig. 3. Vanadate de baryum (milieu acide);
Fig. 4. id. (milieu alcalin);
Fig. 5. Vanadate de plomb;
Fig. 6. Vanadate d'argent (milieu acide);
Fig. 7. id. (milieu alcalin);
Fig. 8. Vanadate d'uranium;
Fig. 9. Vanadate de manganèse

Bibliographie p. 497.

d'après la courbe de la Figure 3, jusqu'à 128°. La perte d'eau se manifeste alors de 128 à 371° où commence le palier horizontal du produit anhydre $(VO_3)_2Ba$, s'étendant jusqu'à 950°. Le dosage du vanadium sous cette forme, moins précis que le précédent, nous a donné une erreur relative de -0.99 %.

4. *Vanadate de baryum (milieu alcalin)*

La précipitation a été réalisée, cette fois, selon **Carrière et Guiter**[7], à pH plus grand que 10 et le lavage effectué avec l'eau ammoniacale. La courbe correspondante (Fig. 4) n'est pas reproductible; elle accuse un palier de poids constant au-dessus de 951°, mais, le corps correspondant n'est pas défini (en particulier, il ne s'accorde pas avec la formule d'un orthovanadate). Nous proposons d'abandonner cette méthode qui n'est d'ailleurs pas quantitative.

5. *Vanadate de plomb*

Cette méthode a été mise en œuvre par précipitation à pH 4.5, ce qui, selon les indications de **Carrière et Guiter**[7], doit conduire à l'orthovanadate $V_2O_8Pb_3$, mais, qui, d'après **Moser et Brandl**[5] fournit le pyrovanadate $V_2O_7Pb_2$. La courbe enregistrée (Fig. 5) est difficile à interpréter, car, après la perte d'eau de mouillage jusqu'à 60°, elle présente une descente lente jusqu'à 400°, suivie d'une remontée lente jusqu'à 954°. Nous proposons encore d'abandonner cette méthode qui conduit, en fait, au pyrovanadate, mais, avec une erreur de +1.5%.

6. *Vanadate d'argent (milieu acide)*

La précipitation a été effectuée par le nitrate d'argent, à pH 4.5, suivant **Carrière et Guiter**[7]. Le métavanadate VO_3Ag, après perte d'eau de mouillage, montre sur la courbe de la Figure 6, un palier assez bien horizontal de 60° à 500° environ. A partir de là, il gagne légèrement du poids avec maximum vers 650°, puis perte assez nette à partir de 819°; on trouve de l'argent dans le résidu.

7. *Vanadate d'argent (milieu alcalin)*

Nous avons suivi le mode opératoire de **Moser et Brandl**[5] généralisé à la microanalyse par E. **Kroupa**[11]. La courbe tracée (Fig. 7) est ascendante de 85° à 953°; on ne peut en tirer aucun résultat sûr pour ce dosage qui nous a d'ailleurs donné une erreur en moins de 5.4 % par rapport à la formule VO_4Ag_3. La liqueur filtrée contient des traces de vanadium; en raison de la présence de l'ammoniaque, il nous paraît bien difficile d'empêcher que le précipité ne soit souillé d'hydroxyde.

Bibliographie p. 497.

8. *Vanadate d'uranium(VI)*

Suivant les indications de Carnot[6], de Blair[9] et de Lewis[10], on peut doser le vanadium en formant le précipité de formule $VO_4(UO_2)(NH_4)$ avec une quantité d'eau variable suivant les auteurs. Nous avons, pour notre part, constaté la formation de l'hydrate à 0.5 H_2O; il est recommandé de le sécher à 105°. La courbe tracée avec ce corps (Fig. 8) indique une descente lente à cette température et notre dosage de contrôle fournit alors une erreur en sus de 2.1 %. Le pyrovanadate apparaît dès 560°; le palier en est à peu près horizontal jusqu'à 950°. L'erreur en plus pour cette nouvelle forme de pesée est alors 2.3 %. D'après le travail antérieur de l'un de nous[3] sur le dosage de l'uranium, il est probable, qu'à 950°, on n'a pas les deux oxydes juxtaposés sous la forme $V_2O_5.2\ UO_3$, sinon l'oxyde UO_3 se convertirait en U_3O_8.

9. *Vanadate de manganèse*

Ce précipité a été effectué suivant la technique de Carnot[6, 12], en présence de chlorure d'ammonium et à l'ébullition, puis, en filtrant aussitôt pour éviter l'oxydation. Le précipité a tendance à traverser les filtres. La courbe tracée au cours de sa pyrolyse (Fig. 9) ne met pas en évidence l'apparition du vanadate ammoniaco-manganeux stable. Il y a perte d'eau et d'ammoniac jusqu'à 346°; après quoi, il est difficile d'obtenir un palier horizontal pour le métavanadate $V_2O_7Mn_2$ car le manganèse s'oxyde et l'erreur en plus pour cette forme de pesée serait 2.9 %, à condition de faire le calcul avec la formule $V_2O_5.2\ MnO_2$. Nous proposons d'abandonner la méthode.

10. *Précipitation avec le trichlorure de cobalt(III) hexammine (Chlorure lutéocobaltique)*

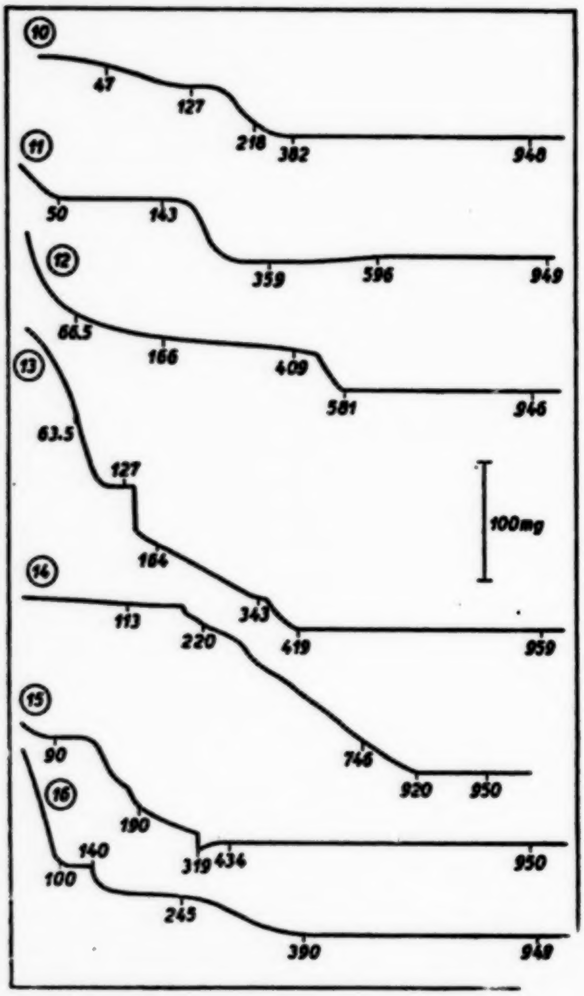
a. *En milieu acide.* La précipitation en milieu acide acétique (pH 5.1) réalisée suivant les recommandations de Parks et Prebluda[13] donne un produit orangé, un peu gélatineux, se rassemblant mal, long à filtrer. Il semble difficile d'admettre la possibilité de doser le vanadium dans ces conditions. La courbe tracée (Fig. 10) ne présente pas de palier horizontal dans la région de 100°. A cette température, la formule donnée $(V_6O_{17})_3[Co(NH_3)_6]_4$ n'est exacte qu'à -1.7 % près. On obtiendrait des nombres plus exacts en séchant à 127°, mais, la décomposition commence aussitôt et, à 382°, on arrive à un palier horizontal suivant lequel les auteurs ci-dessus placent le système 4 $CoO.9\ V_2O_5$ (et non 2 $CoO.9\ V_2O_5$, comme il est dit par erreur dans l'original). De notre côté, nous aboutissons au mélange 4 $CoO.9\ V_2O_5$ à -2.77 % près.

b. *En milieu neutre.* Le précipité de couleur jaune rosé, formé en milieu neutre par action du chlorure lutéocobaltique sur un métavanadate, suivant Parks et Prebluda[13] possède bien la formule $(VO_3)_3[Co(NH_3)_6]$. Il perd rapidement l'eau de lavage jusqu'à 58° (Fig. 11), puis, la courbe tracée présente un palier horizontal allant de 58° à 143° et s'adaptant à la formule précédente à -0.74 % près, palier que nous proposons pour effectuer le dosage automatique du vanadium. Le résidu, de formule supposée 2 $CoO.3V_2O_5$ se forme suivant un autre palier horizontal allant de 600° à 950°, après remontée trahissant une oxydation. En réalité, nos dosages s'écartent de -2.1 % de cette dernière formule.

c. *En milieu alcalin.* En l'absence de détails dans l'original[13], nous avons opéré de la façon suivante: le métavanadate à doser fut traité par l'ammoniaque en présence d'acétate d'ammonium de façon que le pH restât au voisinage de 9. La courbe alors obtenue, et non reproduite, est identique à celle enregistrée en b. dans le cas du milieu neutre. Ce fait est confirmé par les résultats analytiques directs.

11. *Précipitation par l'α-nitroso β-naphtol*

Le mode opératoire de TERRISSE ET LORRÉOL[14] ne donne pas de résultats quantitatifs. Si l'on compte le résidu en V_2O_5, nous nous en écartons de -3.5 %. La courbe enregistrée (Fig. 13) ne peut pas avoir, par suite, de signification. La destruction de la matière organique a lieu jusqu'à 419°, avec inflexion entre 100 et 127°. Le palier entre 419° et 959° n'est pas horizontal. Cette méthode est à rejeter sans conteste.



Courbes de thermolyse des dérivés du vanadium:
Fig. 10. Vanadate lutéocobaltique (milieu acide);
Fig. 11. id. (milieu neutre);
Fig. 12. Complexe avec le cupferron;
Fig. 13. Complexe avec l'α-nitroso β-naphtol;
Fig. 14. Complexe avec l'oxine;
Fig. 15. Complexe avec la dicyanodiamidine;
Fig. 16. Vanadate de strychnine

Bibliographie p. 497.

12. *Précipitation avec le cupferron*

C'est TURNER[15] qui a proposé l'emploi du cupferron pour séparer le vanadium du phosphore, de l'arsenic, etc. Nous avons suivi son mode opératoire et la courbe enregistrée (Fig. 12), après destruction progressive du complexe interne, présente un palier bien horizontal, allant de 581° à 946°. Nous considérons cette méthode comme satisfaisante. L'erreur en moins est de l'ordre de -0.4 % au maximum. Nous proposons aussi le palier horizontal pour effectuer le dosage automatique du vanadium en creuset filtrant de porcelaine.

13. *Précipitation avec l'oxine*

Le précipité de formule $V_2O_3(C_9H_6ON)_4$, formé suivant les indications de divers auteurs [16, 17, 18], en milieu acétique, n'est pas quantitatif. La courbe de pyrolyse (Fig. 14) montre jusqu'à 195° un palier lentement décroissant. La température de 120° indiquée pour le séchage ne nous a pas donné de bons résultats. La destruction de la matière organique est accompagnée de pertes manifestes de vanadium; le résidu, au dessus de 814°, est un mélange d'oxydes. Le palier final ne peut donc pas entrer en ligne de compte pour effectuer ce dosage.

14. *Précipitation par la dicyanodiamidine*

Le mode opératoire suivi est celui de FIDLER[19] qui prétend trouver des nombres presque théoriques. Contrairement à lui, nous arrivons à des résultats bien trop faibles puisque la précipitation est incomplète. Sur la courbe de pyrolyse de la Figure 15, on remarque un palier horizontal à partir de 434°, correspondant à un mélange d'oxydes.

15. *Précipitation en vanadate de strychnine*

Le précipité formé suivant JILEK ET VICOVSKY[17] se filtre bien, mais, il est difficile de s'assurer de la fin du lavage. La courbe (Fig. 16) correspondant à ce corps présente un palier horizontal entre 100 et 140°, satisfaisant à un vanadate acide de strychnine et un autre palier parallèle à partir de 390° s'accordant avec l'oxyde V_2O_5. Le résultat de la pesée conduit à une erreur de l'ordre de ± 0.6 %; donc la méthode peut être proposée.

TABLEAU RÉCAPULATIF

Le tableau récapitulatif suivant résume les seuils de température des paliers. Les méthodes marquées d'un * peuvent servir pour le dosage automatique du vanadium. D'ailleurs, on trouvera dans une publication de l'un de nous[20], l'étude analytique proprement dite, effectuée parallèlement au travail ci-dessus.

Réactif précipitant	Forme de pesée	Limites de température
Ammoniaque	V_2O_5	448-951°
Azotate mercureux	V_2O_5	675-946°
Chlorure de baryum (milieu acide)	$(VO_3)_2Ba$	371-950°
Chlorure de baryum (milieu alcalin)	aucune	aucune
Azotate de plomb	$V_2O_7Pb_2$	aucune
Azotate d'argent (milieu acide)	VO_3Ag	60-500°
Azotate d'argent (milieu alcalin)	VO_4Ag_3	aucune
Acétate d'uranium	$V_2O_7(UO_2)_2$	560-950°
Sulfate manganeux	$V_2O_5.2MnO_2$	aucune
Chlorure lutéocobaltique (milieu acide)	$(V_6O_{17})_3[Co(NH_3)_6]$	<127°
*Chlorure lutéocobaltique (milieu neutre et alcalin)	$(VO_3)_3[Co(NH_3)_6]$	58-143°
α-Nitroso β-naphtol	aucune	aucune
*Cupferron	V_2O_5	581-946°
Oxine	$V_2O_3(C_9H_6ON)_4$	<195°
Dicyanodiamidine	aucune	aucune
*Strychnine	V_2O_5	390-950°

RÉSUMÉ

Les auteurs ont déterminé les courbes de thermolyse des dérivés servant à doser gravimétriquement le vanadium et ont fait une étude critique de ces dosages. Ils rejettent les méthodes au sulfure, à l'acide benzoïque (ou cinnamique), au chlorure de baryum en milieu alcalin, à l'azotate d'argent en milieu alcalin, au sulfate manganeux, à l'α-nitroso β-naphtol, à l'oxine et à la dicyanodiamidine. Les meilleures méthodes se font avec l'azotate mercureux, le cupferron, la strychnine et le chlorure lutéocobaltique (en opérant en milieu neutre ou alcalin dans ce dernier cas). Nous retenons trois méthodes seulement (cupferron, chlorure lutéocobaltique en milieu neutre, strychnine) pour effectuer le dosage automatique du vanadium.

SUMMARY

The authors have traced the pyrolysis curves of those precipitates which have been used for the gravimetric determination of vanadium, and have examined the methods critically. The following reagents were rejected: sulphide, benzoic acid (or cinnamic acid), barium chloride in alkaline medium, silver nitrate in alkaline medium, manganous sulphate, α-nitroso-β-naphthol, oxine, and dicyandiamide. The best methods employ mercurous nitrate, cupferron, strychnine, and luteocobaltic chloride (the latter in alkaline or neutral medium). For the automatic determination of vanadium, only three methods were retained: cupferron, luteo cobaltic chloride in alkaline medium, and strychnine.

Bibliographie p. 497.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Verfasser haben die Pyrolyse-Kurven der Derivate bestimmt, die zur gravimetrischen Vanadiumbestimmung verwendet werden und diese Methoden kritisch untersucht. Die folgenden Reagenzien werden verworfen: Sulfid, Benzoesäure (oder Zimtsäure), Bariumchlorid in alkalischem Medium, Silbernitrat in alkalischem Medium, Mangan(II)Sulfat, α-Nitroso-β-naphthol, Oxin und Dicyandiamidin. Die besten Methoden verwenden Quecksilber(I)Nitrat, Cupferron, Strychnin, und Luteokobaltichlorid (letzteres in alkalischem oder neutralem Medium). Zur automatischen Bestimmung des Vanadiums werden nur drei Methoden beibehalten: Cupferron, Luteokobaltichlorid in alkalischer Lösung und Strychnin.

BIBLIOGRAPHIE

[1] J. A. NORBLAD, *Bull. soc. chim.*, 23 (1875) 64.
[2] F. M. SHEMYAKIN, V. V. ADAMOVICH ET N. P. PAVLOVA, *Zavodskaya Lab.*, 5 (1936) 1129.
[3] C. DUVAL, *Anal. Chim. Acta*, 3 (1949) 335.
[4] M. BÉARD, *Ann. chim. anal.*, 10 (1905) 41.
[5] L. MOSER ET O. BRANDL, *Monatsh.*, 51 (1929) 169.
[6] A. CARNOT, *Compt. rend.*, 104 (1887) 1850.
[7] E. CARRIÈRE ET H. GUITER, *Compt. rend.*, 204 (1937) 1339.
[8] A. CARNOT, *Compt. rend.*, 104 (1887) 1803 et 105 (1887) 1850.
[9] A. A. BLAIR, *Proc. Am. Phil. Soc.*, 52 (1913) 201.
[10] D. T. LEWIS, *Analyst*, 65 (1940) 560.
[11] E. KROUPA, *Mikrochem.*, 32 (1944) 245.
[12] A. CARNOT, *Traité d'analyse des substances minérales*, Paris, Dunod. Tome 2, p. 791.
[13] W. G. PARKS ET H. N. PREBLUDA, *J. Am. Chem. Soc.*, 57 (1935) 1676.
[14] TERRISSE ET LORRÉOL (d'après M. BÉARD), *Ann. chim. anal.*, 10 (1905) 41.
[15] W. A. TURNER, *Am. J. Sci.*, 41 (1916) 339.
[16] R. BERG, *Z. anal. Chem.*, 71 (1927) 369.
[17] A. JILEK ET V. VICOVSKY, *Collection Czech. Chem. Communs.*, 4 (1932) 1.
[18] J. M. BACH ET R. A. TRELLES, *Anales asoc. quim. argentina.*, 28 (1940) 111.
[19] J. FIDLER, *Collection Czech. Chem. Communs*, 14 (1949) 28; *Chimie et industrie*, (1949) 468.
[20] A. MORETTE, *Bull. soc. chim.*, (1950).

Reçu le 23 février 1950

SUR LA THERMOGRAVIMÉTRIE DES PRÉCIPITÉS ANALYTIQUES

XLI. DOSAGE DE L'ANTIMOINE*

par

MLLE JOSETTE MORANDAT ET CLÉMENT DUVAL

Laboratoire de Chimie B, Sorbonne, Paris (France)

A l'aide de la thermobalance de CHEVENARD, nous avons obtenu les courbes de thermolyse des précipités servant à doser pondéralement l'antimoine, à savoir:

A l'oxyde Sb_2O_4,
B l'oxyde Sb_2O_5,
C le trisulfure (par l'hydrogène sulfuré),
D le trisulfure (par le thiocyanate),
E l'antimoniate de sodium,
F l'antimoniosulfure de chrome(III) tri-éthylènediamine,
G le pyrogallate,
H le gallate,
I le tannate,
J l'oxinate.

Nous avons laissé de côté la réduction du trisulfure par l'hydrogène au creuset de ROSE[2], le chauffage du trisulfure dans le gaz carbonique suivant TREADWELL[3], la précipitation par le cadmium, l'étain ou le fer qui n'est pas quantitative et donne des précipités difficiles à traiter, le dépôt électrolytique d'antimoine qui n'est pas pratique et difficile à rendre quantitatif, la précipitation en pentasulfure nécessairement impur[4], la pesée en antimoniate, à peu près admissible pour le dosage du sodium[6] et qui ne convient guère, inversement, pour le dosage de l'antimoine, enfin, le dosage indirect, d'après ROSE[12], qui ramène la pesée à celle d'or précipité à l'état métallique.

A. Pesée en oxyde Sb_2O_4

Le mode opératoire suivi est celui de BUNSEN[1] qui consiste à oxyder le trisulfure par l'acide nitrique. La courbe de pyrolyse (Fig. 1) obtenue avec le produit très déliquescent qui se forme alors, est sans cesse décroissante jusqu'à 900° où commence le palier horizontal relatif à l'oxyde Sb_2O_4; notons toutefois que de 700° à 900°, la perte d'eau est faible et de l'ordre du milligramme sur 66 milligrammes de produit anhydre.

---

* Pour XL, voir C. DUVAL ET A. MORETTE, *Anal. Chim. Acta.* 4 (1950) 490.

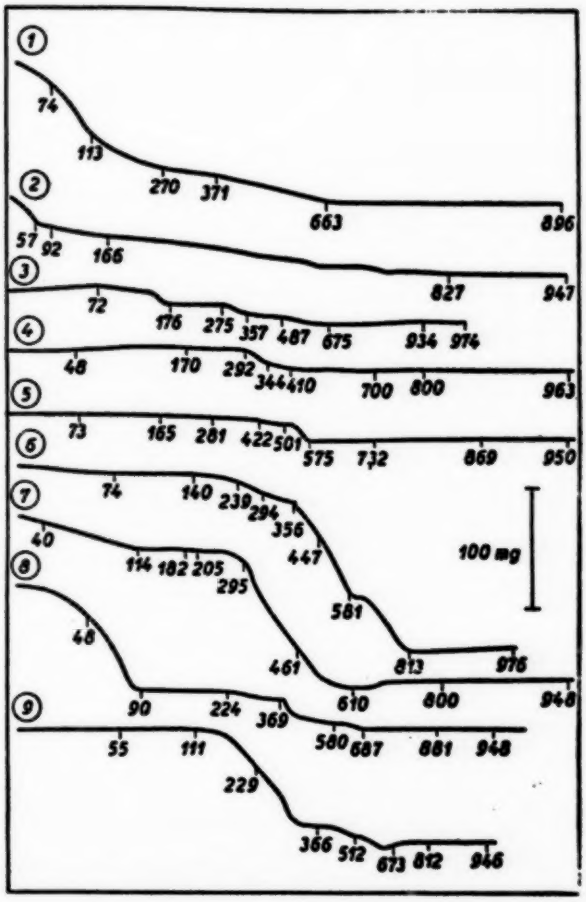
Bibliographie p. 503.

B. Pesée en oxyde Sb_2O_5

Nous avons suivi très exactement les indications de **Vortmann et Metzl**[3], lesquels précipitent d'abord le sulfure orange par l'hydrogène sulfuré, suivant la méthode usuelle, puis, oxydent ce corps tout en chauffant avec un mélange de 3 parties d'oxyde ferrique et de 1 partie de nitrate ferrique, de sorte qu'en définitive, on arrive à un mélange d'oxyde ferrique de poids calculable et de pentoxyde d'antimoine.

Si l'on chauffe de l'azotate ferrique seul, on constate qu'il donne de l'oxyde ferrique dès 413°, mais, en présence de sulfure d'antimoine, le poids constant n'est atteint que beaucoup plus haut, à 827°, comme l'indique la courbe tracée sur la Figure 2. Il n'est pas nécessaire, comme le recommandent les auteurs, d'opérer la calcination au chalumeau.

On voit donc par cette méthode, qui donne des résultats excellents, que l'anhydride antimonique reste stable jusque vers 947° et même au-delà; tandis que si on le chauffe seul, on sait qu'il se dissocie dès 430°; il est probable que dans le mélange final, les deux oxydes ne sont pas simplement juxtaposés.



Courbes de thermolyse des dérivés de l'antimoine:
Fig. 1. Sulfure transformé en oxyde Sb_2O_4;
Fig. 2. Sulfure transformé en oxyde Sb_2O_5;
Fig. 3. Sulfure par l'hydrogène sulfuré;
Fig. 4. Sulfure par le thiocyanate;
Fig. 5. Stibiosulfure de chromitriéthylènediamine;
Fig. 6. Pyrogallate;
Fig. 7. Gallate;
Fig. 8. Tannate;
Fig. 9. Oxinate

Bibliographie p. 503.

C. Précipitation en trisulfure
(par l'hydrogène sulfuré)

La précipitation en trisulfure, mélangé de soufre et de pentasulfure, a été effectuée par un courant d'hydrogène sulfuré passant pendant $^3/_4$ d'heure dans la liqueur bouillante, suivant la méthode de HENZ[3]. Toutefois, la calcination a eu lieu à l'air libre au lieu d'opérer dans un courant d'hydrogène sulfuré, puis de gaz carbonique dans l'étuve bien connue de TREADWELL. Dans ces conditions, la courbe de thermolyse (Fig. 3) montre un fait intéressant que nous croyons observé pour la première fois; entre 176° et 275°, elle présente un palier rigoureusement horizontal après la perte d'eau et de soufre, palier qui s'accorde avec la teneur en Sb_2S_3 contrôlée par l'analyse et qui peut convenir pour le dosage automatique de l'antimoine; le produit obtenu est noir et parfaitement homogène; sa mise en évidence simplifie évidemment la méthode adoptée jusqu'ici, puisqu'il suffit d'opérer dans l'air en réglant le four à 176° et l'y laissant pendant une dizaine de minutes. Après quoi ce sulfure s'oxyde et se transforme d'abord en anhydride Sb_2O_3 qui se réoxyde lentement en Sb_2O_4. Ce dernier oxyde donne un palier horizontal entre 663° et 789°.

D. Précipitation en sulfure
(Par le thiocyanate)

Nous avons traité la solution d'antimoine à doser par une solution bouillante de thiocyanate d'ammonium, suivant la méthode de RÂY[5]. Le sulfure S_3Sb_2 qui se dépose dans ces conditions est beaucoup plus pur que dans l'expérience précédente. La courbe enregistrée (Fig. 4) a tout à fait la même allure, surtout à partir de 170°. Jusque là, le précipité gagne légèrement du poids, sans doute, par oxydation d'une faible quantité de soufre retenu. Entre 170° et 292°, nous observons le palier horizontal satisfaisant au trisulfure; il ne faut pas dépasser 292° pour le séchage, comme l'indique l'auteur. Après quoi, il y a destruction, passage en oxyde Sb_2O_3, puis, en oxyde Sb_2O_4. Cette méthode donne la même précision que la précédente; elle est acceptable pour le dosage automatique; elle est évidemment d'un accès plus commode puisqu'elle supprime l'emploi de l'hydrogène sulfuré.

E. Pesée en antimoniate de sodium

La formation du corps de schéma $[Sb(OH)_6]Na$ a déjà été étudiée dans l'article Sodium[6]. Rappelons simplement que cet antimoniate est stable jusqu'à 128° et que, par calcination, il donne le métaantimoniate SbO_3Na, stable de 600° à 950°.

F. Précipitation en antimoniosulfure de chrome(III) triéthylènediamine

Le réactif nécessaire de formule $Cl_3[CrEn_3]$ a été préparé au laboratoire en

Bibliographie p. 503.

chauffant pendant 3 heures, au bain-marie, de l'alun de chrome complètement déshydraté, avec de l'éthylènediamine, puis, le sulfate résultant a été traité par double décomposition avec le chlorure de baryum. Le précipité qui nous intéresse, de formule $SbS_4[CrEn_3]\cdot 2H_2O$ a été ensuite obtenu et lavé suivant le mode opératoire de **Spacu et Pop**[7]. Voir aussi **Hecht et Donau**[7]. La courbe enregistrée (Fig. 5) avec ce précipité indique que le complexe perd très légèrement du poids dès la température ordinaire, de sorte que logiquement, il faudrait le peser après séjour dans le dessicateur à vide; toutefois, le calcul d'erreur nous montre qu'à 165°, il n'a perdu que le 1/300 de son poids. Au-dessus de cette température, la perte devient plus importante et, à 575°, on arrive au mélange d'oxydes et de chromite vert ne présentant pas de stabilité pondérale avant 800°.

G. Précipitation par le pyrogallol

Nous avons suivi exactement le procédé de **Feigl**[8], ce qui nous donne un pyrogallate de formule brute $C_6H_3O_3(SbOH)$, que cet auteur recommande de sécher à 110°. L'enregistrement réalisé avec ce précipité (Fig. 6) accuse d'abord la perte d'eau de lavage jusqu'à 74°, puis un palier horizontal s'accordant avec les données de **Feigl** et montrant que le pyrogallate est stable jusqu'à 140°. A 813°, la matière organique ayant cessé de brûler, il reste l'anhydride Sb_2O_3 qui se réoxyde lentement en Sb_2O_4. La méthode peut être considérée favorablement pour le dosage automatique de l'antimoine.

H. Précipitation par l'acide gallique

Un précipité de formule approximative $[C_6H_2(OH)_3CO_2]SbOH$ qui correspond à 39.74 % d'antimoine a été préparé en suivant les indications de **Gomez et Romero**[9] qui, de leur côté, donnent 39.67 % d'antimoine dans ce précipité. La courbe de pyrolyse correspondante (Fig. 7) accuse après le départ d'eau, un palier horizontal, s'étendant de 114° à 163°; la matière organique brûle jusqu'à 610°; après quoi, l'oxyde Sb_2O_3 reprend de l'oxygène comme dans les cas précédents et l'on arrive à l'oxyde Sb_2O_4 sensiblement vers 856°.

I. Précipitation avec le tannin

La liqueur d'antimoine à doser, traitée par une solution fraîche de tannin donne, d'après **Tamm**[10] un précipité de formule $SbO_3(C_7HO_3)_2\cdot 3H_2O$ ou $SbO\,(C_7HO_4)_2\cdot 3H_2O$. Notre analyse semble plutôt indiquer que le précipité contient 1 molécule d'acide gallique pour 2 radicaux SbO et la courbe inscrite (Fig. 8) présente un palier horizontal entre 90° et 224°. Suivant ce palier, le corps déposé contient 55.20 % d'antimoine. La destruction de la matière organique est achevée à 687° et, au-delà, existe le palier sensiblement horizontal correspondant à l'oxyde Sb_2O_4.

Plusieurs auteurs avaient déjà fait remarquer que la méthode de **Tamm** n'était pas exacte.

Bibliographie p. 503.

J. Précipitation par l'oxine

Les plus grandes contradictions existent au sujet de la précipitation de l'antimoine par l'oxine. Dans son livre classique, PRODINGER indique qu'elle est incomplète; PIRTEA[11] annonce qu'elle est quantitative et que le précipité jaune contient 21.97 % d'antimoine, ce qui s'accorderait avec la formule $(C_9H_6NO)_3Sb$. Ce même auteur indique une zone de pH de 6.0 à 7.5, ce qui semble impossible à réaliser sans souiller le précipité d'oxychlorure d'antimoine. D'autre part, GOTO a indiqué, de son côté que la précipitation est complète au-dessus de pH 1.5. Nous avons tenté d'appliquer le mode opératoire de PIRTEA; la courbe correspondante (Fig. 9) présente un palier bien horizontal jusqu'à 111° qui ne s'accorde pas du tout — comme il fallait s'y attendre — avec la formule précédente, mais qui contient, à notre avis 54.03 % d'antimoine, donc, le précipité est surchargé en ce métal. Le dosage à l'aide d'oxine ne paraît donc pas devoir entrer en ligne de compte.

TABLEAU RÉCAPITULATIF

Dans le tableau récapitulatif suivant, les méthodes acceptables pour le dosage automatique sont marquées d'un astérisque.

Réactif précipitant	Corps pesé	Limites de température
Hydrogène sulfuré puis acide nitrique	Sb_2O_4	>900°
*id. puis oxyde et nitrate ferriques	$Sb_2O_5 + Fe_2O_3$	>827°
*id.	S_3Sb_2	176-275°
id.	Sb_2O_4	663-789°
*Thiocyanate d'ammonium	S_3Sb_2	170-292°
Chlorure de sodium	SbO_3Na	600-950°
Chlorure de chrome(III)triéthylènediamine	$SbS_4[CrEn_3].2H_2O$	<40°
*Pyrogallol	$C_6H_3O_3(SbOH)$	74-140°
*Acide gallique	$[C_6H_2(OH)_3\,CO_2](SbOH)$	114-163°
Tannin	Sb_2O_4	>687°
Oxine	aucune	aucune

RÉSUMÉ

Les auteurs ont déterminé à l'aide de la thermobalance de CHEVENARD les courbes de pyrolyse des précipités servant habituellement à doser l'antimoine gravimétriquement. Ils font une étude critique des méthodes. La technique habituelle de traitement du sulfure peut être évitée avantageusement en précipitant par un thiocyanate (la meilleure méthode de toutes), en chauffant le sulfure précipité par l'hydrogène sulfuré entre 170° et 292° ou encore en l'oxydant par les composés ferriques en anhydride antimonique. Les méthodes au tannin et à l'oxine sont à rejeter. Le tableau ci-dessus résume les formes de dosage et les limites de température à observer.

Bibliographie p. 503.

SUMMARY

With the help of the thermobalance of **Chevenard**, the authors have traced the pyrolysis curves of the precipitates which usually serve for the gravimetric determination of antimony. The various methods were critically evaluated. The standard method using the sulphide can with advantage be replaced by precipitation with thiocyanate (the best of all methods), by heating to 170–292° of the sulphide precipitated by hydrogen sulphide, or by oxidizing the sulphide to antimony pentoxide by means of ferric compounds. The methods using tannin or oxine are not usable. The table given above lists the methods of determination and the corresponding temperature limits.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Verfasser haben mit Hilfe der Thermowage von **Chevenard** die Pyrolyse-Kurven der Niederschläge gezeichnet, die gewöhnlich zur gravimetrischen Antimonbestimmung dienen. Die verschiedenen Methoden werden kritisch beurteilt. Die gewöhnliche Arbeitstechnik für das Sulfid kann vorteilhaft ersetzt werden durch Fällung mit Rhodanat (die beste aller Methoden), durch Erhitzen des mit Schwefelwasserstoff gefällten Sulfides zwischen 170 und 292° oder indem man es mit Eisen (III) Verbindungen zu Antimonpentoxyd oxydiert. Die Tannin- und Oxinmethode sind nicht brauchbar. Die obenstehende Tabelle fasst die Art der Bestimmung und die entsprechenden Temperaturgrenzen zusammen.

BIBLIOGRAPHIE

[1] R. Bunsen, *Ann.*, 106 (1858) 3; A. Simon et W. Neth, *Z. anal. Chem.*, 72 (1927) 308; H. Baubigny, *Compt. rend.*, 124 (1897) 499.
[2] H. Rose, *Handbuch der anal. Chem.*, 6 Aufl. 2 (1871) 293.
[3] G. Vortmann et A. Metzl, *Z. anal. Chem.*, 44 (1905) 525; P. Wenger et C. Cimerman, *Helv. Chim. Acta*, 14 (1931) 718.
[4] G. W. England, *Chem. News*, 61 (1890) 145.
[5] H. N. RÂy, *J. Indian Chem. Soc.*, 17 (1940) 586; *C.A.*, 36 (1942) 4772.
[6] T. Duval et C. Duval, *Anal. Chim. Acta*, 2 (1948) 97.
[7] G. Spacu et A. Pop, *Z. anal. Chem.*, 111 (1937-38) 254; F. Hecht et J. Donau, *Mikrogewichtsanalyse*, Springer, Wien 1940, page 178.
[8] F. Feigl, *Z. anal. Chem.*, 64 (1924) 45.
[9] J. O. Gomez et J. G. Romero, *Tec. met. (Barcelona)*, 4 (1948) 461; *C.A.*, 43 (1949) 4972.
[10] H. Tamm, *Chem. News*, 24 (1871) 207, 221.
[11] T. I. Pirtea, *Z. anal. Chem.*, 118 (1939) 26.
[12] H. Rose, *Ann. Physik*, 77 (1849) 110; A. Levol, *Ann. chim. phys.*, [3] 1 (1841) 504.

Reçu le 23 février 1950

RATIONALE OF ANALYTICAL SEPARATIONS BY SIMPLE IMMISCIBLE SOLVENT EXTRACTION

by

E. B. SANDELL

University of Minnesota, Minneapolis, Minn. (U.S.A.)

The general problem in separating A from B before determining A is to isolate a specified fraction of A, near unity, which may be designated as R_A (the recovery factor), without isolating more than a certain absolute quantity of B, Q_B, such that Q_B/Q_A does not exceed a specified value. The nature of the determination decides the values of R_A and Q_B/Q_A. In other words, the original ratio of B to A, $(Q_B)_O/(Q_A)_O$, must be altered to the permissible ratio $Q_B/Q_A = Q_B/R_A(Q_A)_O \cong Q_B/(Q_A)_O$. The ratio $(Q_A)/_O(Q_B)_O \times Q_B/Q_A \cong Q_B/(Q_B)_O$ will be called the separation factor for B with respect to A. This means that the separation factor for the undesired constituent is for all practical purposes equal to its recovery factor. The smaller the separation factor the better will be the separation.

RECOVERY AND SEPARATION IN EXTRACTIONS

If the substances A and B are to be separated by shaking their aqueous solution (usually after treating with a suitable reagent) with an immiscible organic solvent, a simple procedure can be applied if the respective extraction coefficients are widely different so that an insignificant amount of B is extracted. The aqueous solution is shaken in a separatory funnel with one or more portions of the immiscible solvent to provide the desired recovery of A. The following simple relation between the concentration of A (not necessarily present as the same species) in the two solvents holds at least approximately in many cases as will be shown later:

$$\frac{[A]_o}{[A]_w} = E_A,$$

where subscript *w* refers to the aqueous solution and *o* refers to the organic solvent, and E_A is the extraction coefficient. (Note that E_A is an *extraction* coefficient, which gives the concentration ratio of all species of the same substance in the respective phases; it is not necessarily a partition or distribution coefficient, which refers to the ratio of concentrations of the same species in the two immiscible solvents at equilibrium.)

When this relation holds, the recovery factor for A as a function of the number of extractions (*n*) is given by the following expression when the volumes of the two phases are equal:

$$(R_A)_n = (Q_A)_n/(Q_A)_0 = 1 - \left(\frac{1}{E_A + 1}\right)^n. \tag{1}$$

If the volume of the aqueous phase is V_w and the volume of each portion of the organic solvent is V_o, the preceding expression becomes:

$$(R_A)_n = 1 - \left(\frac{V_w}{E_A V_o + V_w}\right)^n. \tag{2}$$

In the following treatment it will be assumed for simplicity that the volumes of the two phases are always equal.

When E_A is large (e.g., greater than 10), as it usually will be in a quantitative procedure, and *n* is not too large, expression (1) becomes:

$$(R_A)_n \cong E_A^n/(E_A^n + 1). \tag{3a}$$

Conversely, if R_A is specified, E_A can be found for given *n*'s:

$$E_A \cong \left(\frac{R_A}{1 - R_A}\right)^{1/n}.$$

The fraction of B extracted under the conditions is given by an expression analogous to (1), which simplifies to

$$(R_B)_n \cong nE_B \tag{3b}$$

when E_B is small (< 0.1) and *n* is not too large. The separation factor then is:

$$S_{B/A} \cong nE_B\,(E_A^n + 1)/E_A^n \cong nE_B. \tag{4}$$

When A and B are present as compounds of the same reagent, there will usually be some fixed relation between E_A and E_B. For example, if A and B are cations of the same valence (A^{+a}, B^{+a}) reacting with the reagent HC to give the extractable compounds AC_a and BC_a, E_A and E_B will differ by a constant factor. The values of E_A and E_B will depend on the concentration of reagent and the acidity (if HC is slightly dissociated), and the extraction coefficients can be varied by changing these, subject to the condition that E_A/E_B = constant.

It is evident that E_A should not be made larger than actually necessary for a satisfactory recovery of A. For a given recovery, slightly better separations can be achieved by decreasing E_A and increasing *n*. However, in itself this device is practically inadequate and more powerful methods are needed.

The principle of such a method is illustrated in the adjoining diagram. The horizontal row I, 1 . . . *n* represents the extraction of aqueous solution containing A and B, by *n* successive portions of immiscible organic solvent (each equal in volume to that of the aqueous phase), which are combined with each other. The combined extracts are now treated in some suitable way to remove A and B from the organic solvent and transfer them to an aqueous solution. (For example, certain metal dithizonates can be dissociated and the metals returned to the water phase by shaking with a solution of a strong acid). The resulting water solution (II, O) is shaken with *n* successive portions of organic solvent under the same conditions as before (same acidity, same reagent concentration). The sequence of operations is repeated as many times as may be required. Practically, in the separation of inorganic constituents, *N* would rarely be above 2 and *n* rarely greater than 2 or 3 when separatory funnels are used.

O	1	2	*n*
I	*		
II	*		
N	*		

It is evident that in this sequence of operations, the only ones resulting in a separation of the desired constituent (A) from the other are I,1, II,1 . . . *N*,1. The others are made to obtain a satisfactory recovery of A. The former kind of extraction may be called *multiple*, the latter kind *consecutive* The two types are necessarily antagonistic in greater or less degree. The amount of A in the combined extracts at stage *N*,*n* is:

$$(Q_A)_{N,n} = (Q_A)_O \left\{1 - \left(\frac{1}{E_A + 1}\right)^n\right\}^N \cong (Q_A)_O \left(\frac{E_A^n}{E_A^n + 1}\right)^N \qquad (5)$$

$$\therefore\ (R_A)_{N,n} \cong \left(\frac{E_A^n}{E_A^n + 1}\right)^N \quad \text{and} \quad E_A \cong \left(\frac{R_A^{1/N}}{1 - R_A^{1/N}}\right)^{1/n} \qquad (6a)$$

$$(R_B)^{N}{}_{,n} \cong (nE_B)^N \quad \text{and} \quad E_B \cong \frac{R_B^{1/N}}{n} \qquad (6b)$$

The separation factor for this scheme is:

$$S_{B/A} \cong (nE_B)^N \tag{7}$$

If the extraction reactions are reversible, a simpler and more rapid separation procedure may be applicable, namely *retrograde* extraction. After A has been brought into the organic solvent with more or less of B, this phase is shaken with successive portions of an aqueous solution. Under suitable conditions the concentration of B in the organic phase can be rapidly decreased in geometrical progression, whereas the concentration of A can be maintained substantially unchanged. By adjusting the pH of the aqueous phase and the excess of the reagent it may be possible to increase the value of E_A (if it is not already large enough) to the point where there will be no significant loss of A.

As an example of the combination of direct and retrograde extraction, consider the case in which $E_A/E_B = 10^5$. Make E_A equal to 30 (E_B then 3×10^{-4}) and shake the aqueous phase with two portions of organic solvent (phases of equal volume). The recovery factor for A will then be 0.999, that for B 6×10^{-4} (from equations 6a and 6b, $N = 1, n = 2$). Now alter the conditions so that E_A becomes equal to 1000 and E_B equal to 0.01, and shake the organic solvent phase with two portions of aqueous solution (each equal in volume to the organic phase). At the end of this operation $R_A = 0.997$ and $R_B = 6 \times 10^{-8}$ (equations 6a and b, $N = 2, n = 1$). In practice the close adjustment of conditions implied in this ideal example could hardly be realized, but the general effectiveness of the method will be apparent. Some use has been made of this principle but it has not been applied in a systematic way.

If the constituent to be eliminated has the greater extraction coefficient, it may be possible to remove it satisfactorily by extracting the aqueous solution and leaving the desired constituent in the latter. If $E_A/E_B = 10^{-5}$, three consecutive extractions with $E_A = 0.001$ and $E_B = 100$, will leave 0.997 of the original amount of A and 10^{-6} of the original amount of B in the aqueous phase. In practice this case may offer the difficulty that the solubility of the reagent or reaction product will be limited and large volumes of solvent may sometimes be required.

The rate of attainment of equilibrium will of course be an important factor in the application of these principles.

EXTRACTION COEFFICIENTS AND THE DISTRIBUTION EXPRESSION

In considering the distribution of a constituent between an aqueous phase and an immiscible organic solvent as a function of the reagent concentration and acidity, we will take the constituent to be a cation, A^{+a}, which reacts with the monovalent anion C^- of the reagent to give the product AC_a, which distributes itself between the two liquids. (If the reagent anion has a valence greater than one and forms the product A_cC_a, in which *a* and *c* are not the same, the extraction coefficient will not be constant, but will vary with the concentration of A in the two phases; this case is less frequently encountered than the one which is discussed below.) The following equilibria will be assumed to exist in the system:

$$A^{+a} + aC^{-} \rightleftarrows AC_a \quad \text{(aqueous phase)}$$
$$C^{-} + H^{+} \rightleftarrows HC \quad \text{(aqueous phase)}$$
$$(AC_a)_w \rightleftarrows (AC_a)_o$$
$$(HC)_w \rightleftarrows (HC)_o$$

It will further be assumed that neither AC_a nor HC is associated in solution and that other species containing A or C are not formed in significant amounts.

The equilibrium constants for the above reactions are respectively:

$$\frac{[A^{+a}]_w \ [C^{-}]^a{}_w}{[AC_a]_w} = k_A \tag{8}$$

$$\frac{(H^{+}]_w \ [C^{-}]_w}{[HC]_w} = k_c \tag{9}$$

$$\frac{[AC_a]_o}{[AC_a]_w} = p_A \quad \text{(partition coefficient of } AC_a) \tag{10}$$

$$\frac{[HC]_o}{[HC]_w} = p_c \tag{11}$$

From (8), (9), (10), and (11) the following expression is obtained:

$$\frac{[AC_a]_o}{[A^{+a}]_w} = \frac{p[AC^{-}]^a_w}{k_A} = \frac{p_A}{k_A}\left(\frac{k_C}{p_C}\right)^a \frac{[HC]^a_o}{[H^{+}]^a_w} = K\,\frac{[HC]^a_o}{[H^{+}]^a_w} = E_A \tag{12}$$

The preceding expression gives the extraction coefficient of metal A for specified values of $[HC]_o$ and $[H^+]_w$, i.e., the ratio of the concentrations of A in the two phases if $[AC_a]_w$ can be neglected (as is usually the case when the reagent is an organic compound forming an internal complex) and the metal exists entirely in simple cationic form in the aqueous phase. For simplicity, concentrations have been written, but it will be understood that they should be replaced by activities for greater accuracy.

It will be realized that E_A can not attain an indefinitely large value because it approaches p_A as the limit. If the concentration of molecular AC_a in the aqueous phase is taken into account, the true extraction coefficient is:

$$E_A = rp_A/(r + p_A),$$

where $r = [AC_a]_o/[A^{+a}]_w$. In most cases involving organic reagent - metal complexes, the metal will have been quantitatively extracted before the concentration of molecular AC_a in the aqueous phase attains an appreciable value compared to the concentration of A^{+a}.

The value of K in equation (12), which is the equilibrium constant for the net reaction

$$(A^{+a})_w + (aHC)_o \rightleftarrows (AC_a)_o + (aH^+)_w,$$

is of primary importance to the analyst. It is usually obtained by direct experiment, but it can also be calculated if certain data are available. k_C/p_C is equal to $\frac{[H^+]\,[C^-]_w}{[HC]_o}$, and the value of the latter is readily found experimentally. It is of interest to note that when the value of this quotient has been obtained, and the solubility of the reagent in the organic solvent has been determined, the solubility product of the reagent in water can be calculated. If the concentration of the undissociated form of the reagent in water can be found, then the dissociation constant of HC can be obtained.

If the solubility of AC_a in the organic solvent and the value of its solubility product in water are known the value of p_A/k_A is also known and thus K can be found.

To be generally useful in analytical work the extraction expression (12) must usually be modified to take account of the presence of metal forms other than the simple cation in the aqueous phase. Frequently an appreciable fraction of the metal will be present as a slightly dissociated complex or molecule. Since the analyst is interested in the fraction of total metal going into the organic solvent from the aqueous phase, the value of $[AC_a]_o/\Sigma[A]_w$ is actually desired, where the denominator represents the sum of concentrations of all the metal species in the water solution. If the metal ion A^{+a} combines with a univalent anion to form a series of complexes (e.g., with Cl^- to give ACl^{a-1}, ACl_2^{a-2}, etc.) it can be shown that $([AC_a]_o/\Sigma[A]_w$ will have a constant value, independent of the amount of metal present, if the concentration of the complex forming substance is large compared to that of the metal so that the concentration of the former remains substantially unchanged. The extraction expression then becomes

$$\frac{[AC_a]_o}{\Sigma[A]_w} = K' \frac{[HC]_o^a}{[H^+]_w^a} = E_A, \qquad (13)$$

where the value of K′ depends on the concentration of the complex former and to a smaller extent on the ionic strength of the solution. This expression has been shown to hold for the extraction of ferric cupferrate by chloroform from aqueous solution of various chloride concentrations.

If the complexing anion is not univalent, the metal complexes will in general contain more than one metal atom per species, and since this is equivalent to association of metal ions in the aqueous phase, $[AC_a]_o/\Sigma[A]_w$ will vary with the concentration of the metal in the aqueous phase and E_A will not be constant.

Expression (13) will of course be most easily applicable in practice when the amount of reagent is large compared to the amount of metal present so that the equilibrium concentration of the reagent is substantially the same as its original concentration and E_A thus remains constant. The extent of recovery and separation (when E_B is known) can then readily be obtained from equations (6a) and (6b). An organic reagent forming an internal complex with a metal is frequently a weak acid, so that in a sufficiently acidic medium it may be considered to be present entirely in the undissociated form. Because this form will generally have a partition coefficient greatly in favor of the organic solvent, the value of $[HC]_o$ is usually easily found from the total amount added, allowance being made if necessary for that which has combined with the metal.

Equation (12) or (13) can be suitably modified to apply to basic solutions in which the metal may be present in the form of an anion.

SEPARABILITY OF A AND B

Suppose that the feasibility of separating the cation A^{+a} from B^{+b} by extracting AC_a, with a minimum amount of BC_b, into an immiscible organic solvent is to be investigated:

$$(A^{+a})_w + (aHC)_o \rightleftarrows (AC_a)_o + (aH^+)_w$$

$$(B^{+b})_w + (bHC)_o \rightleftarrows (BC_b)_o + (bH^+)_w.$$

At equilibrium the following relations hold:

$$\frac{[AC_a]_o}{\Sigma[A]_w} = K'_A \frac{[HC]_o^a}{[H^+]_w^a} = E_A \tag{14}$$

$$\frac{[BC_b]_o}{\Sigma[B]_w} = K'_B \frac{[HC]_o^b}{[H^+]_w^b} = E_B \tag{15}$$

The extraction coefficients E_A and E_B are assumed to be independent of the metal concentration. When K'_A and K'_B are known and $[HC]_o$ and $[H^+]$ are specified (and assumed to remain constant or approximately so), E_A and E_B can be calculated and the separation factor found for the particular conditions. The following relation can be derived from (14) and (15):

$$E_B = \frac{K'_B}{K'^{b/a}_A} \times E_A^{b/a}$$

If the cations are of the same valence:

$$E_B = \frac{K'_B}{K'_A} \times E_A$$

When $b < a$, less careful adjustment of acidity and reagent concentration is required for satisfactory recovery of A and minimum recovery of B than when $b > a$. Thus when $b = 2$ and $a = 3$ a ten-fold increase in E_A results in an approximately five-fold increase in E_B, whereas when $b = 3$ and $a = 2$, a ten-fold increase in E_A means an approximately thirty-fold increase in E_B. Table I illustrates the separations and recoveries that can be obtained for various values of E_B/E_A, according to the extraction scheme outlined above, when E_A is taken equal to 10. This particular value is chosen as an example because of its applicability in trace analysis. When, in such analysis, the effective separation of A from interfering elements is important, the value of E_A would be adjusted (so far as this may be practicable) to 10 or a little greater to obtain the most effective separation consistent with satisfactory recovery, such as can be achieved with 2 or 3 consecutive extractions.

TABLE I

R_A AND R_B FOR VARIOUS VALUES OF E_B/E_A, N, AND n, WHEN $E_A = 10$
(Volumes of the two phases equal in each extraction)

E_B/E_A →		10^{-3}		10^{-4}		10^{-5}		10^{-6}	
N	n	R_A	R_B	R_A	R_B	R_A	R_B	R_A	R_B
1	1	0.9	0.01	0.9	0.001	0.9	10^{-4}	0.9	10^{-5}
1	2	0.99	0.02	0.99	0.002	0.99	2×10^{-4}	0.99	2×10^{-5}
1	3	0.999	0.03	0.999	0.003	0.999	3×10^{-4}	0.999	3×10^{-5}
2	1	0.8	10^{-4}	0.8	10^{-6}	0.8	10^{-8}	0.8	10^{-10}
2	2	0.98	4×10^{-4}	0.98	4×10^{-6}	0.98	4×10^{-8}	0.98	4×10^{-10}
2	3	0.998	9×10^{-4}	0.998	9×10^{-6}	0.998	9×10^{-8}	0.998	9×10^{-10}
3	1	0.7	1×10^{-6}	0.7	1×10^{-9}	0.7	1×10^{-12}	0.7	1×10^{-15}
3	2	0.97	8×10^{-6}	0.97	8×10^{-9}	0.97	8×10^{-12}	0.97	8×10^{-15}
3	3	0.998	3×10^{-5}	0.998	3×10^{-8}	0.998	3×10^{-11}	0.997	3×10^{-14}

When E_A and E_B are not sufficiently different for good separation in a simple solution, differential complex formation can often be applied to great advantage in producing a change in E_A/E_B. It is generally desirable that A be complexed to the smaller extent so that it can be extracted into the organic solvent, while the other elements are left in the aqueous solution, although the converse case can also be of use. Alteration in the valence of A or B is sometimes applicable as an effective means of changing the ratio of the extraction coefficients.

SUMMARY

Expressions are given for the calculation of recovery and separation factors from extraction coefficients in immiscible solvent separations. Extraction coefficients of separation forms in inorganic analysis are usually variables which are a function of reagent concentration and acidity, and whose value can be derived from the equilibrium constant of the extraction reaction.

RÉSUMÉ

Des formules sont données pour le calcul des facteurs de récupération et de séparation, à partir des coefficients d'extraction, en dissolvants non miscibles. Les coefficients d'extraction en analyse inorganique sont généralement variables, étant fonction de la concentration du réactif et de l'acidité, et ces valeurs dépendent de l'équilibre de la réaction d'extraction.

ZUSAMMENFASSUNG

Formeln zur Berechnung der Zurückgewinnungs- und Trennungsfaktoren aus den Extraktionskoeffizienten bei Trennungen in nicht mischbaren Lösungsmitteln werden angegeben. Extraktionskoeffizienten in der anorganischen Analyse sind meist variabel, und zwar sind sie Funktion der Reagenskonzentration und der Azidität und können von der Gleichgewichtskonstante der Extraktionsreaktion abgeleitet werden.

Received February 23rd, 1950

QUANTITATIVE PAPER CHROMATOGRAPHY
I. SEPARATION AND GRAVIMETRIC DETERMINATION OF THALLIUM

by

J. R. A. ANDERSON AND M. LEDERER

Department of Chemistry, Sydney Technical College, Sydney, N.S.W., (Australia)

DISCUSSION

The first quantitative estimations of inorganic compounds subsequent to separation by paper chromatography were described by LACOURT and co-workers[1]. A colorimetric determination of microquantities, which were separated on paper strips was used by these authors. LINSTEAD and colleagues have also suggested colorimetry and polarographic determinations[2]. However, in later papers, LINSTEAD AND BURSTALL returned to the use of columns for quantitative separations[3]. The preparation of such columns is a tedious process and the simplicity of technique of paper chromatography is mainly lost.

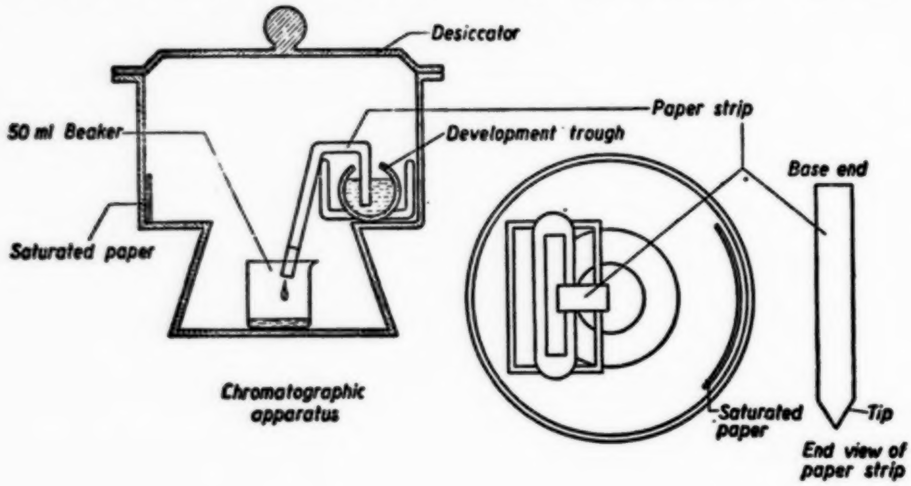
In this paper a new technique of paper chromatography is described which uses strips of paper pulp about 6 mm thick capable of absorbing one or two millilitres of solution on a spot 25 mm in diameter, and permitting the separation of quantities up to 50 mg of metallic ions.

In a previous paper, LEDERER[4] measured the RF value of trivalent thallium and showed that in butanol saturated with *N* HCl, trivalent thallium, accompanied only by trivalent gold and divalent mercury, moves very fast and is thus separated from all other metals. A liquid chromatogram was used, therefore, to separate the thallium from a number of metals such as iron, copper, nickel and cobalt by collecting the first few millilitres of butanol which drip off a strip of paper pulp. By this method, it was possible to separate the thallium completely from the other metals and to estimate it, after reduction with sulphurous acid, by precipitation as thallous chromate.

TECHNIQUE

1. *Chromatographic separation*

A strip of filter medium, DO or D4 (made by Hormann-Ekwip Industrial Equipment A/sia Pty. Ltd., Sydney) 25 mm wide and 150 mm long, is cut out with one pointed end, and twice bent at right angles 25 mm and 50 mm away from the base. 1 ml of a solution to be analysed, is allowed to drip on the paper 50 mm from the base, that is, at the second bend, at such a rate as to produce a small spot. The paper is then hung into a chromatographic trough, as described by Consden, Gordon and Martin[5], containing butanol saturated with N HCl, and enclosed in a desiccator with a 50 ml beaker under the strip to collect the overflowing solvent (see Fig. 1). Approximately 5 ml of the solvent are allowed to flow off the strip and the paper then qualitatively tested by dipping into 2N NaOH. This should produce a colored spot for iron etc. at least 10-15 mm away from the lower end of the strip and no brown thallic hydroxide should be formed at the tip of the paper. A piece of paper pulp of approximately the same size as that used for the determination, and moistened with normal hydrochloric acid saturated with butanol, is placed on the shelf of the desiccator in order to maintain an atmosphere saturated with both N hydrochloric acid and butanol within the apparatus.



2. Estimation of thallium in the butanol filtrate

The butanol filtrate is diluted with equal volumes of ethyl alcohol and water and evaporated to a few millilitres until no smell of butanol is left. The residue is then diluted to 50 ml with water and 10 ml of 5% sulphurous acid added to reduce the trivalent thallium to the univalent state. The excess sulphur dioxide is boiled out, the solution is made ammoniacal, and 25 ml of 10 % potassium chromate added drop by drop. The solution is allowed to stand for twelve hours and the precipitated thallous chromate filtered off, washed with 1 % potassium chromate and then with 50 % alcohol, and dried at 120° C to constant weight (about 1 hour). The method used is essentially that described by Vogel[6]. Experimental results are shown in Table I.

References p. 516.

TABLE I

Metals present in solution analysed	Tl content as Tl_2CrO_4 (calculated)	Wt of Tl_2CrO_4 (found)	Tl expressed as metal (found)	Tl expressed as metal (calculated)
Solution 1				
Cu	0.0416 g	0.0420 g	0.0327 g	0.0324 g
Fe	0.0416 g	0.0418 g	0.0326 g	0.0324 g
Tl				
Solution 2				
Co	0.0416 g	0.0410 g	0.0319 g	0.0324 g
Ni	0.0416 g	0.0411 g	0.0320 g	0.0324 g
Tl	0.0416 g	0.0412 g	0.0321 g	0.0324 g

CONCLUSION

As shown in Table I, the separations carried out are quantitative. It would appear, therefore, that the use of paper pulp strips in the manner described could be satisfactorily applied to the quantitative separation of many metallic ions and possibly prove to be a superior medium to the columns previously used for this purpose. The quality of the pulp in the commercial product used may not be satisfactory for the analysis of some metals, as the pulp has a high ash content. This, however, could probably be overcome by the manufacturer.

Further quantitative inorganic determinations along the lines described are contemplated in the near future.

SUMMARY

Using butanol saturated with *N* HCl as solvent, trivalent thallium can be separated quantitatively from iron, copper, nickel and cobalt by a new technique of paper chromatography which employs strips of paper pulp approximately 150 mm long, 25 mm wide and 6 mm thick, and capable of absorbing 1 to 2 ml of solution on a spot 25 mm in diameter. Up to 50 mg of metallic ion can be separated.

RÉSUMÉ

On peut séparer quantitativement le thallium trivalent du fer, du cuivre, du nickel et du cobalt, en utilisant comme dissolvant une solution de butanol saturé en HCl *N*. Pour cela, on emploie une nouvelle technique de chromatographie sur papier, au moyen de bandes de pâte de papier d'environ 150 mm de longueur, 25 mm de largeur, 6 mm d'épaisseur et pouvant absorber 1 à 2 ml de solution sur une tache de 25 mm de diamètre. On peut séparer ainsi jusqu'à 50 mg de thallium.

References p. 516.

ZUSAMMENFASSUNG

Dreiwertiges Thallium kann quantitativ von Eisen, Kupfer, Nickel und Kobalt durch Anwendung von mit *N* HCl gesättigtem Butanol als Lösungsmittel durch Verteilungschromatographie getrennt werden. Hierzu werden Streifen von Papiermasse von ungefähr 150 mm Länge, 25 mm Breite und 6 mm Dicke verwendet, welche 1 bis 2 ml Lösung auf einem Fleck von 25 mm Durchmesser absorbieren können. Auf diese Weise können bis zu 50 mg Thallium abgetrennt werden.

REFERENCES

[1] A. Lacourt, G. Sommereyns, E. Degeyndt, J. Baruh and J. Gillard, *Nature*, 163 (1949) 999.
[2] T. V. Arden, F. H. Burstall, G. R. Davies, J. A. Lewis and R. P. Linstead, *Nature*, 162 (1948) 691.
[3] F. H. Burstall, G. R. Davies, R. P. Linstead and R. A. Wells, *Nature*, 163 (1949) 64.
[4] M. Lederer, *Australian J. Sci.* (in press).
[5] R. Consden, A. H. Gordon and A. J. P. Martin, *Biochem. J.* 38 (1944) 224.
[6] Arthur I. Vogel, *A Text Book of Quantitative Inorganic Analysis*, Longmans, London 1947, p. 563-4.

Received January 12th, 1950

THE REACTION OF ALUMINIUM IONS WITH ALIZARIN-3-SULPHONATE WITH PARTICULAR REFERENCE TO THE EFFECT OF ADDITION OF CALCIUM IONS

by

C. A. PARKER AND A. P. GODDARD

Royal Naval Scientific Service, British Admiralty (England)

INTRODUCTION

The use of alizarin red S (sodium alizarin-3-sulphonate) for the colorimetric determination of aluminium was suggested in 1915 by **Atack**[1]. His method depended upon the formation of the aluminium lake in an ammoniacal solution stabilized by glycerol, followed by acidification with acetic acid before final colour measurement. A number of later workers have adopted a similar principle. **Musakin**[2] gave 3.6 as the optimum pH for measurements, corresponding to the greatest difference between the coloration of the alizarin sulphonate and the aluminium complex. He found that the colour did not obey **Beer**'s Law but was stable for 15 days: other workers, however, suggest that fading occurs[3, 4]. **Yoe and Hill**[5] found that increasing excess of acetic acid increased the rate of change of colour intensity during the first 20 minutes only and that the intensity was proportional to the aluminium content provided that a large excess of alizarin sulphonate was present. The intensity was found to increase with time of lake formation and was very sensitive to slight variations in ammonia concentration. Temperature had only a slight effect. Similar procedures have been applied by other investigators for various purposes, for example, for the estimation of aluminium in water[6], biological material[7] and for the determination of aluminium oxide in metallic aluminium[8]. The use of gum arabic or "starch-glycerite" as protective colloids was suggested by **Thrun**[9] while **Germuth and Mitchell**[10], who studied the reaction of alizarin sulphonate with a number of metallic salts, found that the reaction with aluminium in the presence of a small amount of ammonia, but without the use of a protective colloid, gave a precipitate which formed a sensitive test for aluminium.

Rather different procedures to that of **Atack** have also been described. **Cholak** and co-workers[11] developed the aluminium complex in ammoniacal solution and made extinction measurements directly at 580 mμ, thus avoiding the use of acetic acid which attacks the aluminium lake[1].

Haywood and co-workers[12] avoided the formation of an insoluble complex by reacting in slightly acid media. In solutions of magnesium alloys in acetic acid they found that the rate of formation of the aluminium complex at pH below 4.0 was very slow, but above this figure full colour development was obtained almost immediately. Moreover, the colour of the aluminium complex was greater at the higher pH values. With increasing pH, however, the colour due to the alizarin sulphonate also increased, resulting in a high "blank" reading, and as a compromise a pH of 4.0 was finally chosen. They found that approximately 0.18 mg of aluminium combined with 8.0 mg of sodium alizarin sulphonate, and that BEER's Law was obeyed only at low aluminium concentrations. Different batches of alizarin red S were found to have different characteristics.

SCOPE OF THE PRESENT INVESTIGATION

The present work was commenced with the object of developing an improved method for the estimation of small quantities of aluminium. Elimination of the interference by moderate concentrations of sulphate ion was of particular importance as the method was to be applied to solutions obtained from the wet oxidation of small amounts of organic complexes of aluminium.

It was considered that weakly acid conditions similar to those recommended by HAYWOOD *et al.* would be the most suitable, since greater reproducibility would be expected in stable solutions than in solutions of high pH where a protective colloid is necessary to maintain the complex in solution. Further work was required to determine the optimum concentrations of aluminium and alizarin sulphonate, and the pH of maximum complex formation. This section of the work is described in Part A of the paper. Part B describes an investigation of the effect of calcium ions upon the reaction. Under certain conditions addition of calcium ions produces a great increase in colour intensity and details are given of an improved method which is based on this effect. The experimental results are also discussed in relation to the nature of the reactions occurring and the composition of the coloured complexes formed.

PART A

THE REACTION OF ALUMINIUM IONS WITH ALIZARIN-3-SULPHONATE IN ACETATE BUFFERS

All absorption measurements were carried out with a Beckman spectrophotometer using 1 cm Corex cells.

Variations in the characteristics of different batches of alizarin red S were eliminated by recrystallizing the commercial material. Some commercial samples were found to be extremely impure.

Unless otherwise stated the concentration of sodium acetate was 0.0625 *M*. Where necessary the pH was varied by changing the concentration of hydrochloric acid added.

1. Effect of pH *upon the Absorption Spectra of Solutions of Alizarin Sulphonate and Aluminium Alizarin Sulphonate*

The absorption spectra were first determined in an acetate buffer of pH approximately 4.0. The spectrum of the complex (uncontaminated by that of residual alizarin sulphonate) was measured in a solution containing 19 μg per ml of sodium alizarin sulphonate reacted with an excess of aluminium sulphate. Peak absorption for the alizarin sulphonate occurs at 423 mμ while that for the complex occurs at 480 mμ, the maximum being rather flattened (see Fig. 1). At 480 mμ, however, the absorption of the alizarin sulphonate is still quite large and 485 mμ appeared to be the best wavelength to choose for the purpose of estimating aluminium. At this wavelength the blank absorption is reduced somewhat while that due to the complex is essentially the same as at its peak.

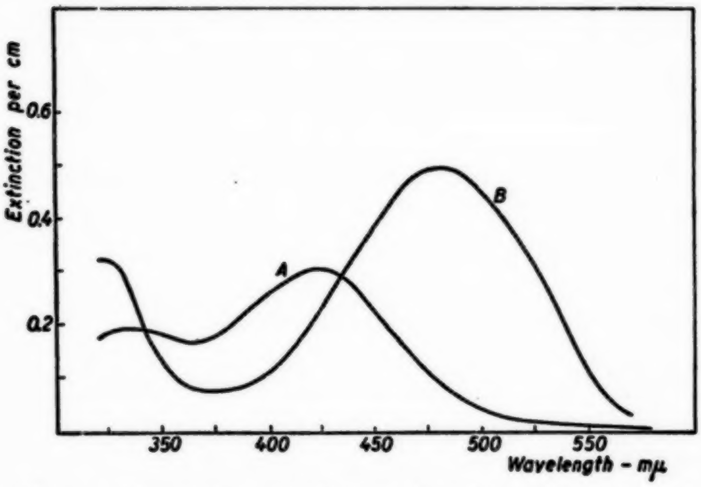


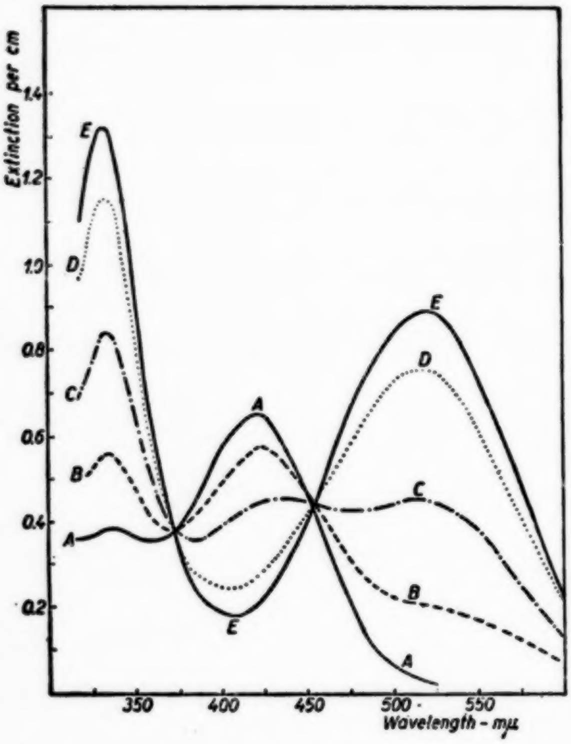
Fig. 1. Absorption spectra of alizarin sulphonate and aluminium complex at pH = 4.
(A) 19 μg per ml of sodium alizarin sulphonate
(B) ditto reacted with an excess of aluminium

The effect of pH upon the absorption spectrum of alizarin sulphonate in acetate buffers is shown in Fig. 2. At a pH of 2.8 the indicator exists almost entirely in the acid form which exhibits an absorption peak at 422 mμ. As the pH is raised the absorption at this wavelength diminishes and in the region of pH 7 strong bands appear with peaks at 335 mμ and 520 mμ. At still higher pH further changes occur which, however, do not concern the present investigation.

The corresponding spectra for solutions which had been reacted with aluminium (3.2 μg per ml) are shown in Fig. 3. Consideration of these curves suggests that at low pH very little aluminium has reacted (*e.g.*, curve (A), which reproduces almost exactly that of the solution containing no aluminium, *i.e.*, curve (A) in Fig. 2.). At a higher pH, however, considerable concentrations of the complex are formed. The shift of absorption peak to wavelengths greater than 480 mμ is presumably due to the superposition of the spectrum of the excess of uncombined alizarin sulphonate which at these pH values has a peak at 520 mμ.

To determine the optimum pH for development of the complex, extinctions of blank and complex solutions at 485 mμ have been plotted as a function of pH (Fig. 4, curves (A) and (B)) and also the difference extinction (Fig. 4, curve

Fig. 2. Effect of pH upon the absorption spectrum of alizarin sulphonate.
All soltiuons contained 37 μg per ml of sodium alizarin sulphonate.
Curve (A) — pH 2.82
Curve (B) — pH 5.06
Curve (C) — pH 5.66
Curve (D) — pH 6.48
Curve (E) — pH 7.30



(C)). The latter passes through a maximum at a pH of 4.55 which is, therefore, the best pH for absorptiometric determination of aluminium.

2. *Rate of Development of Colour*

A series of experiments were (arried out in which aluminium cconcentration 3.2 μg per ml) was reacted with sodium alizarin sulphonate (concentration 37 μg per ml) in solutions with pH varying between 3 and 7. The solutions were maintained at 20° C. and extinction readings at 485 mμ were taken at various times after the commencement of the reaction. It was found that at all pH values within this range, maximum colour intensity was attained within 3 hours, the rates of development above pH 4 being somewhat greater than those at lower pH. The results, described in the previous section, referring to the effect of pH upon extinction at 485 mμ were obtained by measuring after a reaction time of 3 hours.

For the purpose of estimating aluminium it was desirable to reduce the reaction time as far as possible. Experiments at 60° C. showed that at a pH of 4.55 colour development was complete within 15 minutes. This procedure was therefore adopted for the work described below.

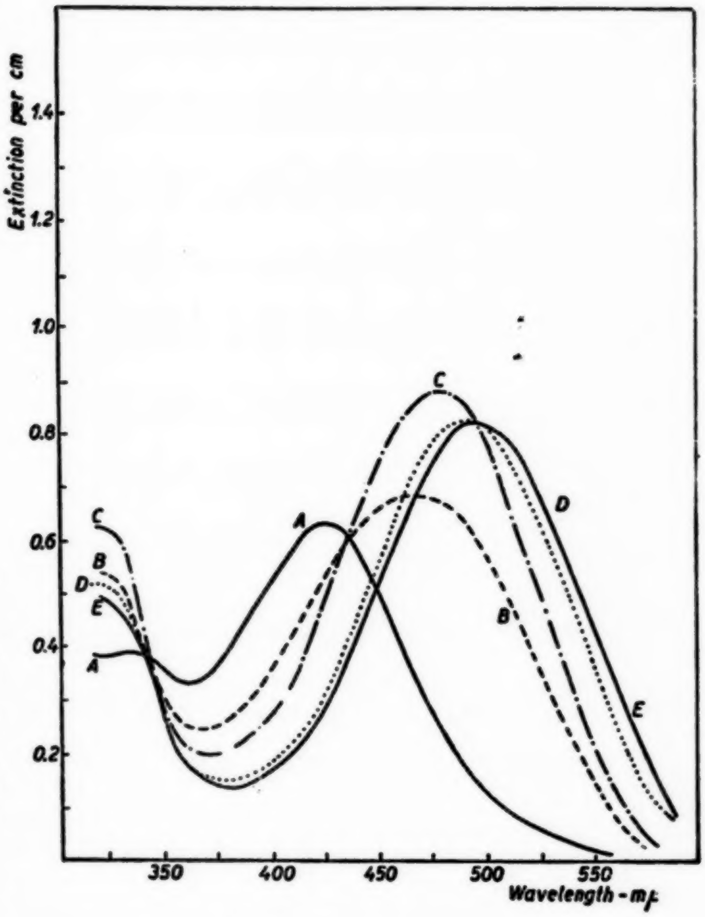
3. *The Dependence of Extinction at 485 mμ upon Aluminium Concentration*

A constant concentration of sodium alizarin sulphonate (37 μg per ml) was reacted with varying concentrations of aluminium, covering the range 0-20 μg per ml, in acetate buffer of pH equal to 4.55. Two further sets of experiments were carried out at pH of 3.90 and 3.50 respectively, with aluminium concentrations covering a wider range (these solutions were heated for $^3/_4$ hour at 60° C to ensure complete reaction). In Fig. 5 (curves (A), (B) and (C)) the extinctions of these solutions at 485 mμ are shown as a function of aluminium concentration (up to a value of 20 μg per ml).

Fig. 3. Effect of pH upon the absorption spectrum of a mixture of alizarin sulphonate and an aluminium salt.

All solutions contained 37 μg per ml of sodium Alizarin sulphonate and 3.2 μg per ml of aluminium

Curve (A) — pH 2.82
Curve (B) -- pH 3.55
Curve (C) — pH 4.15
Curve (D) — pH 5.67
Curve (E) — pH 6.43



All three graphs approach the same constant value of extinction at very high aluminium concentrations, the solution of highest pH approaching this value the most rapidly. On the other hand, at very low aluminium concentrations, the graphs become linear, their limiting slopes decreasing with decrease of pH.

All these effects may be interpreted qualitatively on the basis of an equilibrium in the following manner: —

$$\text{Suppose } \mathrm{Al}^{+3} + \mathrm{nAzH} \rightleftharpoons [\mathrm{AlAz_n}]^{(3-n)+} + \mathrm{nH}^+.$$

At constant pH we may write,

$$\mathrm{K} = \frac{[\mathrm{Al}]\ [\mathrm{AzH}]^n}{[\mathrm{AlAz_n}]},$$

where K increases with decreasing pH. Then at very low concentrations of aluminium it may be shown that

$$\mathrm{E} = \varepsilon_z \mathrm{Z} + \frac{\mathrm{L}\cdot(\varepsilon_c - n\varepsilon_z)\mathrm{Z}^n}{\mathrm{K} + \mathrm{Z}^n}$$

where E is the observed extinction of the solution, ε_z and ε_c are the respective molecular extinction coefficients of alizarin sulphonate and the aluminium complex, and Z and L are respectively the added molar concentrations of alizarin sulphonate and aluminium.

Hence, at low aluminium concentrations and constant pH, the plot of E versus L should be linear with slope equal to

$$\frac{(\varepsilon_c - n\varepsilon_z)Z^n}{K + Z^n}.$$

Also the value of the limiting slope should decrease with pH owing to the increase in K. Both these effects are shown by the curves in Fig. 5.

At very high aluminium concentrations the transformation of alizarin sulphonate to the complex should be virtually complete at all pH values and the graphs should all approach the same maximum extinction value, an effect which is also shown by the curves in Fig. 5.

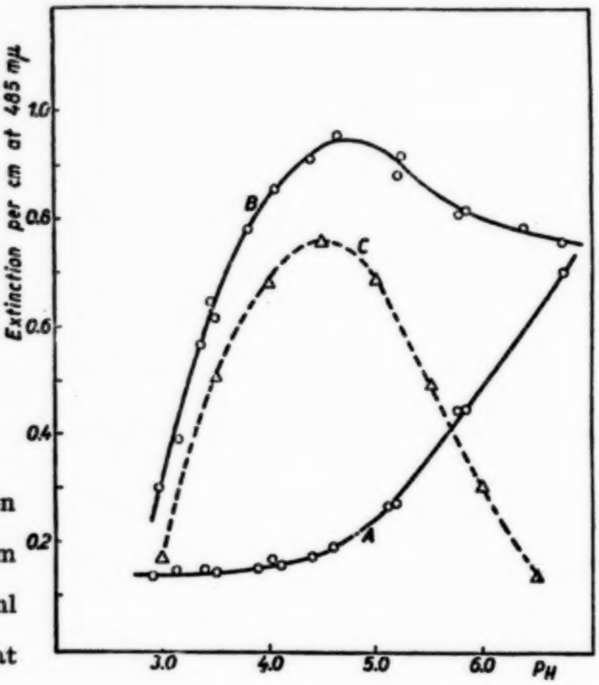


Fig. 4. Effect of pH upon extinctions at 485 mμ.
(A) 37 μg per ml of sodium alizarin sulphonate
(B) Ditto plus 3.2 μg per ml of aluminium
(C) Extinction of (B) less that of (A).

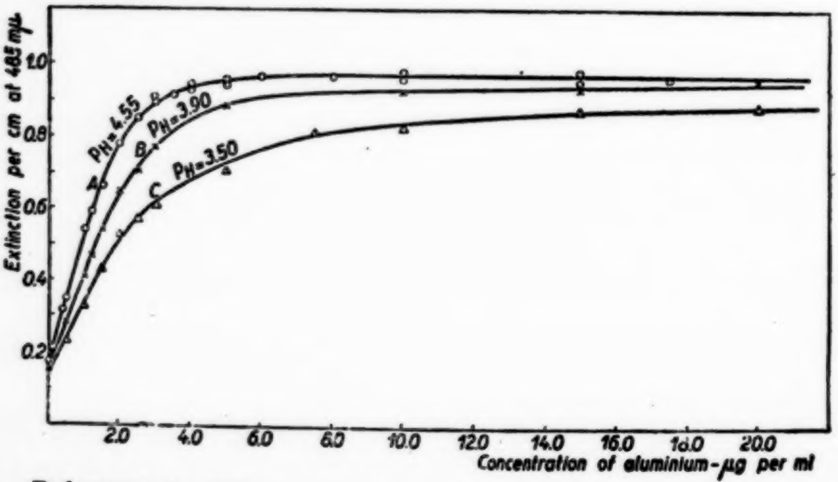


Fig. 5. Effect of concentration of aluminium upon extinction at 485 mμ

37 μg per ml of sodium alizarin sulphonate — pH as shown.

4. Application of the Reaction to the Estimation of Aluminium

From the analytical point of view, Fig. 5 (curve (A)) serves as a satisfactory calibration graph up to an aluminium concentration of about 3.0 μg per ml. Above this point the slope of the graph decreases so rapidly that the extinction of the solution becomes insensitive to the addition of aluminium.

It was intended to apply the reaction to the estimation of aluminium after its preliminary separation by chloroform extraction of a suitable organic complex, followed by digestion of the latter with sulphuric and nitric acids. The effect of ammonium sulphate upon the colour intensity was therefore investigated by preparing calibration curves in the presence of various concentrations of this salt. These are compared in Fig. 6 with the normal curve corresponding to zero concentration of ammonium sulphate. The presence of ammonium sulphate causes a marked decrease in the sensitivity of the reaction.

The effect of sodium sulphate was next investigated. Calibration curves relating to 0.02 *M* and 0.045 *M* concentrations of this salt showed that its effect in reducing the sensitivity, although quite large, is considerably less than that of the ammonium salt (the curve corresponding to 0.02 *M* Na_2SO_4 is shown in Fig. 6: for the sake of clarity that corresponding to 0.045 *M* Na_2SO_4 has been omitted: it falls between curves (B) and (C) in Fig. 6). A concentration of 0.045 *M* sodium sulphate was considered to be the greatest that could be tolerated under these conditions without serious loss of sensitivity.

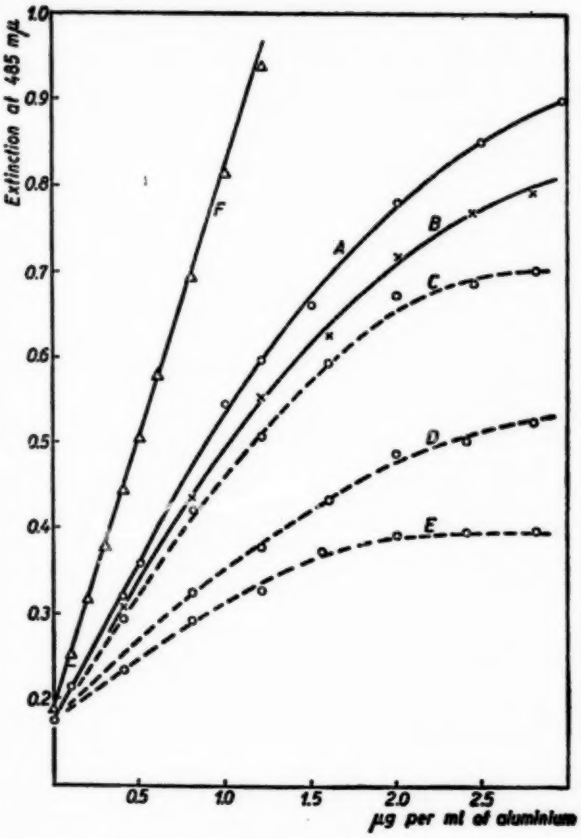


Fig. 6. Effect of sulphates upon the alumium calibration curve.

Curve (A) — No. additional sulphate
Curve (B) — 0.02 M Na_2SO_4
Curve (C) — 0.02 M $(NH_4)_2SO_4$
Curve (D) — 0.04 M $(NH_4)_2SO_4$
Curve (E) — 0.2 M $(NH_4)_2SO_4$
Curve (F) — as for (A) but with 100 μg per ml of Ca^{+2} added and time of development increased to 30 minutes

Ammonium and sodium chlorides were also found to have a small effect, but at concentrations of 0.02 *M* this was negligible. Increase of buffer concentration (which effectively results in an increased concentration of sodium chloride, acetic acid and sodium acetate) was also found to reduce the sensitivity.

A number of procedures were tried for neutralizing the sulphuric acid solution of the aluminium before complex formation. Neutralization to methyl orange followed by treatment with hydrochloric acid and bromine, gave slightly variable results. This effect was attributed to slight precipitation of aluminium hydroxide which did not redissolve completely during the subsequent treatments. Satisfactory results were obtained, however, by neutralization to bromophenol blue (pH 3.1-4.4) which gives a sharper colour change. The procedure finally adopted in this preliminary method was similar to that described in Part B (para. 7) except that no calcium chloride was used.

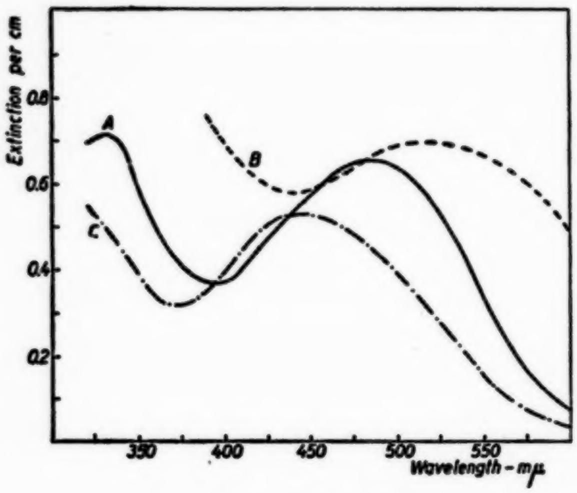
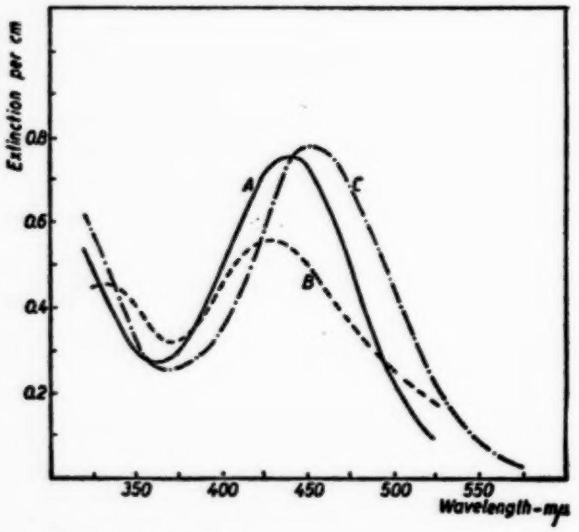


Fig. 7. Absorption spectra of alizarin sulphonate complexes.

37 μg per ml of sodium alizarin sulphonate with, (A) 25 μg per ml of Cr^{+3}, (B) 25 μg per ml of Fe^{+3}, (C) 25 μg per ml of Be^{+2}.

Fig. 8. Absorption spectra of alizarin sulphonate complexes.

37 μg per ml of sodium alizarin sulphonate with (A) 25 μg per ml of Sb, (B) 25 μg per ml of Bi, (C) 25 μg per ml of W.



5. *Effect of Interfering Elements*

The effect of the presence of 26 of the common ions was investigated. These ions have been divided into three groups as follows (see Table I). Group A — those ions which do not interfere at a concentration of 25 μg per ml, Group B — those ions which react with alizarin sulphonate to give coloured compounds, and Group C — ions which do not alter the colour of the alizarin sulphonate solution but interfere by increasing or decreasing the absorption due to the aluminium complex. The absorption spectra of the complexes of the elements in Group B, obtained, except in the case of copper, by reacting 1000 μg quantities of the elements by the prescribed method (*i.e.* 25 μg per ml of the ion in the final solution), are shown in Figs. 7, 8 and 9. Only 100 μg of copper were reacted, since larger quantities caused precipitation.

TABLE I

EFFECT OF FOREIGN IONS UPON THE ESTIMATION OF ALUMINIUM WITH ALIZARIN-3-SULPHONATE

Ions which do not interfere at a conc. of 25 μg per ml	Ions giving coloured complexes with alizarin sulphonate	Ions which change the absorption intensity of aluminium alizarin sulphonate
Na^+	Be^{+2}	Ca^{+2} (4)
K^+	Fe^{+3}	Li^+ (4)
Mg^{+2}	Cr^{+3}	Sn^{+4} (2)
Zn^{+2}	Sb^{+3}	Ti^{+4} (2)
Cd^{+2}	Bi^{+3} (1)	Pb^{+2} (2)
Ni^{+2}	W (as tungstate)	Mn^{+2} (2)
As^{+3}	Mo (as molybdate)	P (as phosphate) (3)
Co^{+2}	V (as vanadate)	Si (as silicate) (5)
	Cu^{+2}	
	B (as borate) (5)	

Notes on Table I

(1) The presence of Bi^{+3} produces only a comparatively small change in the form of absorption spectrum of sodium alizarin sulphonate but the extinction at 485 mμ is increased.

(2) These four elements produce turbidities or precipitates in the final solution. The interference by lead is very slight.

(3) The presence of phosphate reduces the extinction of the solutions containing aluminium owing to complex formation between aluminium and phosphate ions.

(4) The addition of calcium chloride results in a very considerable increase in the extinction of the aluminium complex at 485 mμ which is accompanied by a slight shift of the absorption peak to longer wavelengths (see Fig. 10, curve (B)). In the absence of aluminium, the addition of calcium chloride produces very little effect upon the absorption spectrum of the reagent. A detailed investigation of this effect is described in Part B of this paper.

Lithium ions produce a similar intensification of the colour of the aluminium complex but to a less marked extent (see Fig. 10, curve (c)).

(5) Boron and silicon interfere to a very slight extent. The former produces a slight increase in the colour intensity of the alizarin sulphonate solution, the latter reduces slightly the colour intensity of the aluminium complex.

PART B.

A STUDY OF THE REACTION IN THE PRESENCE OF CALCIUM IONS

1. Effect of Calcium Concentration upon the Colour Intensity of the Aluminium Complex

A series of 10 μg quantities of aluminium were reacted in the presence of varying quantities of calcium chloride at a pH of 4.55 by the procedure described

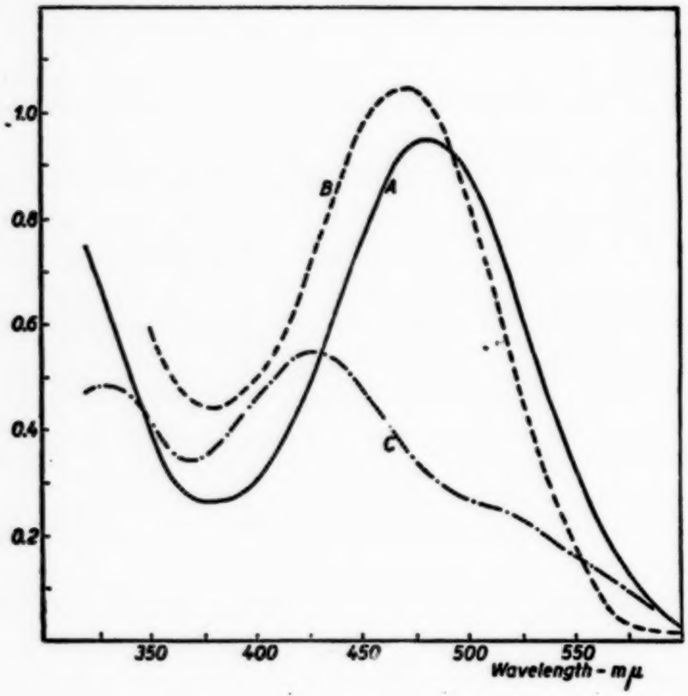


Fig. 9. Absorption spectra of alizarin sulphonate complexes.

37 μg per ml of sodium alizarin sulphonate with
(A) 25 μg per ml of Mo
(B) 25 μg per ml of V
(C) 2.5 μg per ml of Cu
Wavelength — mμ.

in para. 7(b), below. A second set of experiments was carried out from which the aluminium was omitted. The extinctions of the resulting solutions are shown in Table II.

The extinction of the solutions containing aluminium increases rapidly with small additions of calcium but, above 500 μg of calcium per 10 ml test, only a small further increase was found. With concentrations greater than 1500 μg the solutions become increasingly turbid. In the absence of aluminium, the addition of calcium ions produces only a slight increase in the extinction of the sodium alizarin sulphonate and at concentrations of calcium greater than 3000 μg a turbidity again develops. A concentration of 1000 μg of calcium

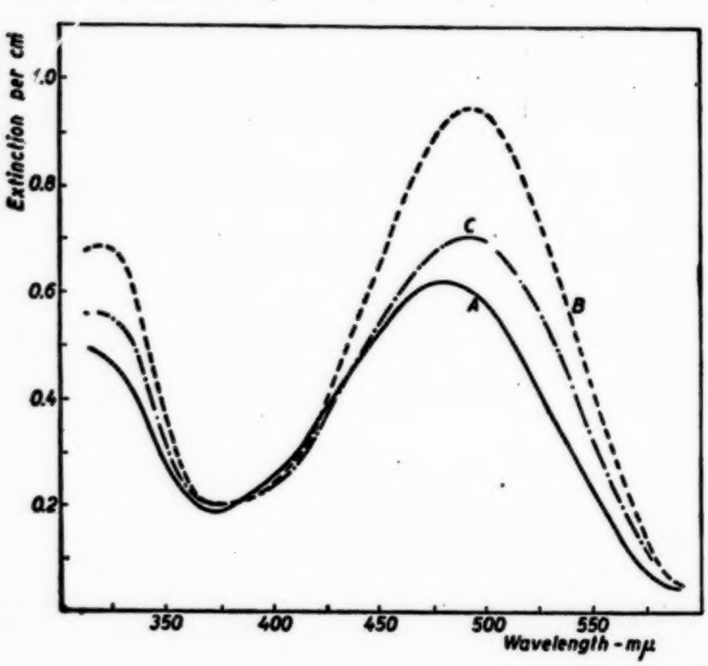


Fig. 10. Effect of Ca and Li upon absorption spectrum of aluminium complex.

(A) 37 μg per ml of sodium alizarin sulphonate + 1.5 μg per ml of aluminium
(B) Ditto + 25 μg per ml of Ca
(C) Ditto + 25 μg per ml of Li

appeared to be the best for use in the determination of aluminium. At this point the actual concentration of calcium is not critical and the increase in extinction due to the addition of 10 μg of aluminium is almost twice as great as that obtained when no calcium is present.

These results may be explained by the formation of a calcium aluminium alizarin sulphonate complex as described in para. 5 below.

TABLE II

EFFECT OF CALCIUM CHLORIDE UPON THE COLOUR INTENSITY OF THE ALUMINIUM COMPLEX

μg of Ca^{+2} added	10 μg of Al^{+3} present		No Al^{+3} present	
	Extinction at 485 mμ	Appearance of Solution	Extinction at 485 mμ	Appearance of Solution
nil	0.531	clear	0.172	clear
10	0.596	,,	0.173	,,
40	0.700	,,	0.174	,,
70	0.748	,,	0.175	,,
100	0.771	,,	0.181	,,
500	0.808	,,	0.185	,,
1000	0.820	,,	0.192	,,
1500	0.810	turbidity on standing	0.214	,,
2000	—	turbid	0.197	,,
3000	—	,,	0.209	turbid
5000	—	,,	—	,,
10,000	—	precipitate	—	precipitate
100,000	—	,,	—	,,

2. *Effect of* pH *upon the Formation of the Calcium Aluminium Complex*

5 μg quantities of aluminium were reacted in the presence of 100 μg per ml of Ca^{+2} by the procedure described in para. 7(b) below. Varying quantities of hydrochloric acid were used so that the final pH varied between 3.5 and 5.6. A similar set of experiments was carried out in which no aluminium was present. The extinctions of the two sets of solutions were plotted as a function of pH. The "difference extinction" was also plotted, and a set of three curves was obtained which were of similar form to those described in Part A, para. 1. (Fig. 4, curves (A), (B) and (C).) In the present experiments the peak of the curve representing difference extinction was somewhat flatter than that of curve (C) in Fig. 4, but it occurred at the same pH, *viz.* 4.3-4.7. This is the optimum pH range for the purpose of estimating aluminium.

3. *Effect of* pH *upon the Rate of Colour Development at 60° C.*

Experiments at pH of 4.5, 3.9 and 3.5 showed that in the presence of calcium, colour development was complete within ½ hour at 60° C in all cases, and was almost complete within $^1/_4$ hour. To avoid any possibility of incomplete colour development it was decided to adopt a time of heating of $^1/_2$ hour in the proposed method.

4. The Dependence of Extinction at 485 mμ upon Aluminium Concentration

Three sets of experiments were carried out, similar to those described in Part A (para. 3), in which a constant concentration of sodium alizarin sulphonate (37 μg per ml) was reacted with varying concentrations of aluminium (covering the range 0-50 μg per ml), in the presence of 100 μg per ml of Ca^{+2} and at pH of 4.55, 3.90 and 3.50 respectively. The extinctions of the solutions at 485 mμ are shown in Fig. 11 (curves (A), (B) and (C)) as a function of aluminium concentration (up to a value of 20 μg per ml).

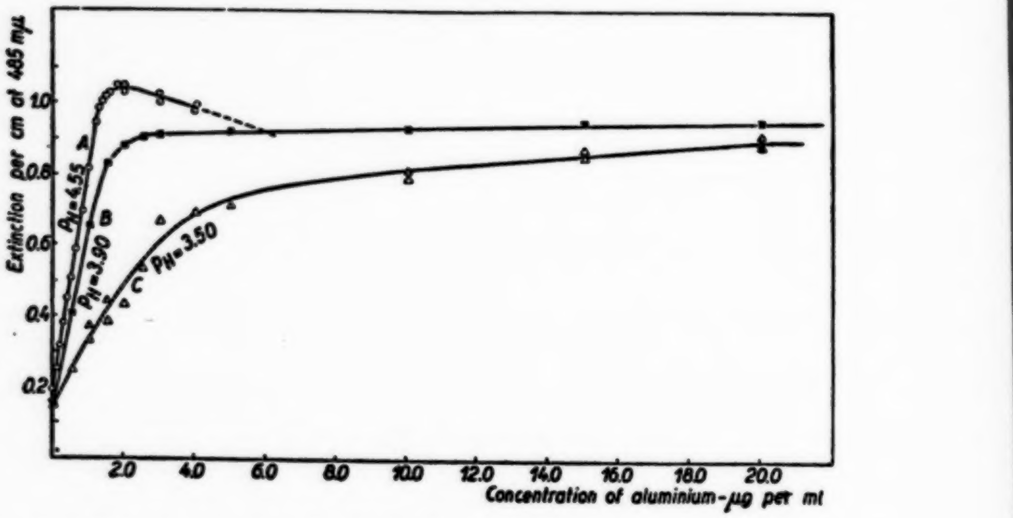


Fig. 11. Effect of concentration of aluminium upon extinction at 485 mμ with calcium present.

37 μg per ml of sodium alizarin sulphonate — pH as shown

Consideration of these curves and their comparison with the corresponding curves relating to solutions containing no calcium (Fig. 5) leads to a number of interesting conclusions. Table III gives the limiting slopes of the six curves at low aluminium concentrations (obtained graphically by large scale plotting of the results) and the limiting extinctions at very high aluminium concentrations.

References p. 535.

TABLE III

CHARACTERISTICS OF EXTINCTION - CONCENTRATION GRAPHS

(see Figs. 5 and 11)

pH	Limiting Slope (ml per μg) as [Al] $\longrightarrow$ 0		Limiting Extinction as [Al] $\longrightarrow \infty$	
	without Ca^{+2}	with Ca^{+2}	without Ca^{+2}	with Ca^{+2}
4.55	0.36	0.64	0.96	1.03
3.90	0.28	0.50	0.96	0.96
3.50	0.20	0.20	0.96	0.96

The following points may be noted:-

(a) At a pH of 4.55 with calcium present the graph remains linear almost to the point of maximum extinction. The slope is nearly double the limiting slope of the corresponding graph referring to solutions containing no calcium.

(b) The extinction values of the calcium solutions at pH 4.55 pass through a peak at an aluminium concentration of 2.0 μg per ml. At concentrations greater than 4.0 μg per ml turbid solutions were obtained and the extinction values were very erratic. The fall in extinction beyond 4.0 μg per ml of aluminium is due to precipitation of the calcium-aluminium complex.

(c) With calcium present the peak extinction at a pH of 4.55 is greater than the limiting extinctions of the solutions of lower pH: the latter are both equal to the limiting extinctions observed at all three pH values when calcium is absent.

(d) With decrease of pH the limiting slopes of the graphs referring to the calcium solutions decrease. At a pH of 3.9 the slope is still almost twice that corresponding to solutions containing no calcium, but at the lowest pH of 3.5 the graph becomes almost identical with that corresponding to solutions containing no calcium.

5. *Discussion. Evidence for the formation of a Calcium Aluminium Alizarin Sulphonate*

The results described in paras. 1 and 4 above may be explained qualitatively on the basis of the following four equilibria*: —

(1) aluminium ion + alizarin sulphonate $\rightleftharpoons$ aluminium complex

(2) aluminium complex + calcium ion $\rightleftharpoons$ calcium aluminium complex

(3) calcium ion + alizarin sulphonate $\rightleftharpoons$ calcium complex

(4) calcium complex + aluminium ion $\rightleftharpoons$ calcium aluminium complex.

---

* The participation of hydrogen ions in these equilibria has been neglected. The concentration of this ion has been included in the equilibrium constants which are therefore a function of pH.

References p. 535.

Here, K_1, K_2, K_3 and K_4 are the dissociation constants of the respective complexes.

The results in Table II are then explained by the progressive movement of equilibria (2) and (3) (and hence also, equilibria (1) and (4)) to the right on the addition of calcium ions. Ultimately, therefore, when the concentration of the latter had reached 100 μg per ml and no further increase in colour intensity was noted, the whole of the added aluminium had been converted to the calcium aluminium complex. With increase of aluminium concentration the latter condition will apply up to the point where nearly the whole of the alizarin sulphonate has been consumed. The prolonged linear portion of the calibration graph at a pH of 4.55 and its comparatively sharp break (see Fig. 11, curve (A)) are thus explained. The fact that the peak extinction of this graph is greater than the limiting extinction in the absence of calcium suggests that the extinction coefficient per microgram of combined alizarin sulphonate is greater for the calcium aluminium complex than for the simple aluminium complex.

The fact that, at a pH of 3.5, the graphs in the presence and absence of calcium are almost identical (curves (c) of Figs. 5 and 11), shows that at this pH the calcium aluminium complex is almost completely dissociated although significant quantities of the aluminium complex exist in the solutions. Clearly, either the calcium aluminium complex or the calcium complex dissociates more readily at low pH than does the aluminium complex.

Comparison of curves (B) (Figs. 5 and 11) shows that with low aluminium concentrations at the intermediate pH of 3.9 a considerable concentration of the calcium aluminium complex exists. However, in the presence of a large excess of aluminium ion the limiting extinction is the same whether calcium is present or not. This is interpreted by the shift in equilibrium (1) far to the right, with consequent removal of free alizarin sulphonate from the solution. This shifts equilibrium (3) to the left, and hence also equilibrium (4), and the calcium aluminium complex is destroyed. The beginning of a similar effect can be seen even at a pH of 4.55 where the extinction reaches a peak and then begins to fall owing to break-up of the calcium aluminium complex by the excess of aluminium ions. Unfortunately, in this case the experiments could not be continued to very high aluminium concentrations owing to precipitation.

6. The Compositions of the Complexes

An attempt was made to determine the composition of the complexes by the method of "continuous variations". The principle of this method, as applied in spectrophotometry, has been described by VOSBURGH AND COOPER[13]. The details of the present experiments will not be described here but the results are of interest as they indicate the cause of the greatly increased sensitivity of the reaction produced by the presence of calcium ions.

Firstly, it was found that in the absence of calcium, and at pH of 3.5 and

3.9, one atom of aluminium combines with *one* molecule of alizarin sulphonate. At higher pH the results indicated the presence of higher complexes also.

The addition of calcium ions at a pH of 3.5 produces no effect, but at pH of 3.9 and 4.55 (in the presence of calcium) it was found that one atom of aluminium combines with *two* molecules of alizarin sulphonate. It is this increase in the combining power of aluminium which causes the increased sensitivity.

The composition of the calcium complex and the proportion of calcium in the calcium aluminium complex could not be determined by the method of continuous variations because the absorption spectrum of calcium alizarin sulphonate is very similar to that of alizarin sulphonate itself. The required information was, therefore, obtained by less direct methods as follows.

Firstly, by two simple experiments it was shown that if calcium chloride and alizarin sulphonate are reacted together for one hour at a pH of 4.55, the resulting solution reacts more rapidly with aluminium ions (to produce the calcium aluminium complex) than do the individual reagents reacted in the normal order (*i.e.*, by procedure described in para. 7(b)). This shows that the calcium complex is an intermediate stage in the formation of the calcium aluminium complex.

The composition of the calcium complex was determined in the following way:-

More concentrated solutions of sodium alizarin sulphonate (400 μg per ml) were reacted at a pH of 4.55 with various concentrations of calcium ion covering the range 80-1020 μg per ml. On standing overnight part of the calcium complex precipitated and the composition of the precipitate in each case was determined by analysis of the supernatant liquid. It was found that, for solutions in which the ratio of the added molar concentrations of calcium ion to alizarin sulphonate was in the range 22 to 4, the composition of the precipitate varied only slightly and corresponded to the combination of one molecule of alizarin sulphonate with one atom of calcium. (In the experiments described in para. 4 above, the ratio of the added molar concentrations of calcium to alizarin sulphonate was approximately 23.)

To sum up all the results:-

(a) at pH 3.9 and below, aluminium reacts with alizarin sulphonate to form a complex in which one atom of aluminium combines with one molecule of alizarin sulphonate. At higher pH values, higher complexes are also formed.

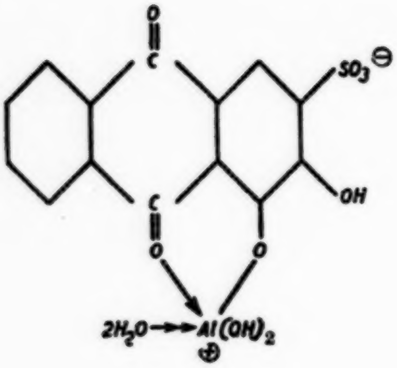
(b) at a pH of 4.55 calcium combines with alizarin sulphonate to form a complex in which one atom of calcium combines with one molecule of alizarin sulphonate.

(c) at a pH of 3.9-4.55 the molecular ratio of alizarin sulphonate to aluminium in the calcium aluminium complex is 2:1 and it is probable that the molecular ratio of alizarin sulphonate to calcium in this complex is 1:1.

The following structural formulae are therefore proposed for the complexes:-

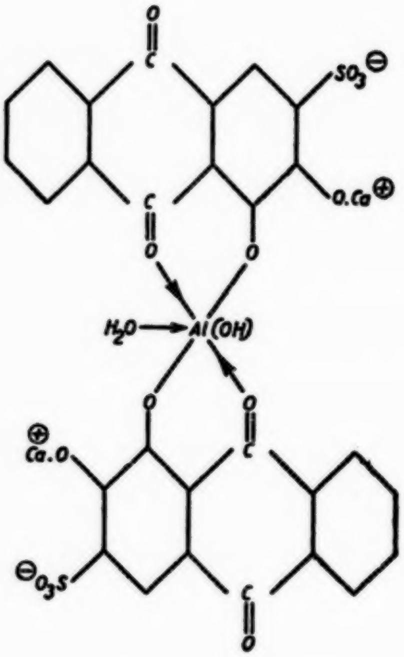
I

Aluminium Complex



II

Calcium Aluminium Complex



The solution of complex II is probably colloidal. Formula I is in some respects similar to that favoured by **BEECH AND DREW**[14] for one of the complexes between aluminium and alizarin.

7. *Recommended Method for the Determination of Aluminium*

For the purpose of determining traces of aluminium, solutions of pH 4.55 containing calcium are clearly the best. Under these conditions the calibration graph is linear over a wide range of extinction values; the sensitivity is greatest, and comparatively large concentrations of sulphate can be tolerated. A calibration graph obtained under these conditions is compared in Fig. 6 with that obtained in the absence of calcium ions (see curves (A) and (F)).

(a) *Reagents Required*

sodium alizarin sulphonate solution — 0.04% w/v of recrystallized material in water.
hydrochloric acid — 0.375 *N*
sodium acetate — 0.625 *M*
calcium chloride solution — prepared from "A.R." calcium chloride, 1 ml contains 1.00 mg of Ca.

(b) *Procedure for General Use*

To 5 ml of the neutral aluminium solution (see para. (c) below) in a 10 ml calibrated flask, add 1 ml of hydrochloric acid, 1 ml of calcium chloride solution, 1 ml of sodium

References p. 535.

acetate solution and 1 ml of sodium alizarin sulphonate solution, mixing after each addition. Make up to nearly 10 ml with water and after mixing, place in a water bath at 60° C for 30 minutes. Cool in a bath to 20° C for 30 minutes and make up to the mark with water. Measure the extinction of the solution at 485 mμ in a 1 cm cell. Carry out a blank determination using 5 ml of water in place of the aluminium solution. Refer the difference extinction to a calibration graph prepared by treating quantities of aluminium sulphate solution (covering the range 0–12 μg of Al) by the same procedure.

(c) *Procedure for Use with Organic Aluminium Compounds*

Note. The following procedure is applicable to the estimation of aluminium after its preliminary separation in the form of a suitable organic compound by extraction with chloroform.

Evaporate the chloroform solution of the aluminium compound (containing not more than 48 μg of aluminium) in a 10 ml Kjeldahl flask. Add a few drops of concentrated nitric acid followed by 1.0 ml of sulphuric acid (10 ml of concentrated H_2SO_4 diluted to 100 ml with water) and digest in the normal way. Wash into a 50 ml conical flask and dilute to about 20 ml with water. Add 4 drops of 0.02% w/v bromophenol blue indicator and neutralize carefully to the green colour with *N*/2 sodium hydroxide. Add 4.0 ml of 0.375 *N* hydrochloric acid, one drop of 0.5% v/v bromine water and simmer down to about 15 ml. Cool and make up to exactly 20 ml. Pipette 5 ml of this solution into a 10 ml calibrated flask and proceed by the method described in para. 7(b) above, starting with the addition of 1 ml of calcium chloride solution. Carry out a blank determination, omitting only the chloroform solution of the sample. Refer the difference extinction at 485 mμ to a calibration graph prepared by treating known quantities of aluminium sulphate (dissolved in 20 ml of 0.18 *N* sulphuric acid) by the above procedure starting with the neutralization of the sulphuric acid to bromophenol blue.

8. Interfering Ions

The effect of the presence of sodium sulphate is shown in Table IV.

TABLE IV

Normality of Na_2SO_4	Extinction of Complexed Aluminium Solution at 485 mμ	Appearance of Solution
Nil	0.696	clear
0.09	0.689	,,
0.225	0.680	turbid
0.315	0.662	,,

In contrast to the results obtained when calcium is absent (see Fig. 6) the reduction in colour intensity is comparatively slight. High concentrations of sulphate are undesirable owing to the development of a turbidity. The recommended method caters for a sulphate concentration of 0.09 *N*. Under these conditions a linear calibration graph is obtained up to an extinction value of almost 1.0 (1.2 μg per ml of Al).

With three exceptions the effects of other ions are similar to those observed when the reaction is carried out in the absence of calcium. The exceptions are calcium, lithium and phosphate, which now have no effect at a concentration of 25 μg per ml.

SUMMARY

A spectrophotometric study has been made of the reaction between aluminium ions and alizarin-3-sulphonate ions in acetate buffers. The effects of various factors upon the intensity of colour development are described and the absorption spectra of the alizarin sulphonate complexes of some other elements are shown.

The presence of calcium ions causes a marked increase in the intensity of the colour developed and this effect has been made the basis of a much improved method for the estimation of small amounts of aluminium. This method has a number of advantages over the methods normally used.

A qualitative treatment of the spectrophotometric results suggests that there is established an equilibrium between aluminium ions (probably largely hydrolyzed) and alizarin sulphonate ion on the one hand, and aluminium alizarin sulphonate complexes on the other. At a pH of 4.55 the presence of calcium ions shifts the equilibrium far to the right owing to the formation of a complex between calcium, aluminium and alizarin sulphonate.

A brief description is given of some experiments to determine the composition of the various complexes, and structural formulae have been suggested for the latter.

RÉSUMÉ

Les auteurs ont étudié spectrophotométriquement la réaction entre les ions Al^{+3}, et l'alizarinesulfonate-3 de sodium, en tampons acétiques, l'influence de divers facteurs sur l'intensité de la coloration et les spectres d'absorption de complexes de l'alizarinesulfonate obtenus avec d'autres éléments.

La présence des ions Ca^{+2} augmente l'intensité de la coloration, ce qui permet d'établir une méthode de dosage pour les faibles teneurs en aluminium. Cette méthode présente de nombreux avantages sur celle qu'on utilise ordinairement.

Les valeurs obtenues au spectrophotomètre permettent de conclure qu'il s'établit un équilibre entre les ions Al^{+3} (probablement très hydrolysés) et d'une part les ions alizarinesulfoniques, d'autre part les complexes Al-alizarinesulfonate.

Au pH 4,55, les ions Ca^{+2} déplacent l'équilibre vers la droite, avec formation d'un complexe Ca-Al-alizarinesulfonate.

Enfin, on expose brièvement les essais effectués pour déterminer la composition de ces divers complexes et des formules sont proposées.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Reaktion zwischen Al^{+3} und Natrium Alizarin-3-sulfonat in Acetatpuffern wurde spektrophotometrisch untersucht. Der Einfluss verschiedener Faktoren auf die Farbintensität wurde beschrieben und die Absorptionsspektra der Alizarinsulfonatkomplexe einiger anderer Elemente angegeben.

Calciumionen erhöhen die Intensität der Färbung bedeutend. Dieser Effekt bildet die Grundlage einer verbesserten Methode zur Bestimmung von kleinen Mengen Aluminium, welche gegenüber den gewöhnlich angewendeten Methoden grosse Vorteile bietet.

Die spektrophotometrischen Ergebnisse lassen vermuten, dass sich zwischen den (wohl weitgehend hydrolysierten) Aluminiumionen und den Alizarinsulfonationen auf der einen Seite, und den Aluminium-Alizarinsulfonat-Komplexen auf der anderen Seite ein Gleichgewicht einstellt. Bei pH 4.55 wird in Gegenwart von Ca-Ionen das Gleichgewicht wegen der Bildung eines Komplexes zwischen Ca, Al und Alizarinsulfonat weit nach rechts verschoben.

Versuche zur Bestimmung der Zusammensetzung verschiedener Komplexe werden beschrieben und Strukturformeln vorgeschlagen.

REFERENCES

[1] F. W. Atack, *J. Soc. Chem. Ind.*, 34 (1915) 936.
[2] A. P. Musakin, *Zavodskaya Lab.*, 3 (1934) 1085; *Z. anal. Chem.*, 105 (1936) 351; *J. Appl. Chem. Russ.*, 9 (1936) 1340.
[3] J. H. Yoe, *Photometric Chemical Analysis* (New York, John Wiley & Sons), Vol. I (1928) 120.
[4] F. D. Snell and C. T. Snell, *Colorimetric Methods of Analysis* (New York, D. van Nostrand), Vol. I (1944) 259.
[5] J. H. Yoe and W. L. Hill, *J. Am. Chem. Soc.*, 50 (1928) 748.
[6] D. S. Savchenko, *Zavodskaya Lab.*, 2 (1933) 23; *Chim. et Ind.*, 31 (1933) 1375.
[7] F. P. Underhill and F. I. Peterman, *Am. J. Physiol.*, 90 (1929) 1.
[8] V. P. Okhotin and N. Zubareva, *Zavodskaya Lab.*, 2 (1933) 18.
[9] W. E. Thrun, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 2 (1930) 8.
[10] F. G. Germuth and C. Mitchell, *Am. J. Pharm.*, 101 (1929) 46.
[11] J. Cholak, D. M. Hubbard and R. V. Story, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 15 (1943) 57.
[12] F. W. Haywood, F. Harrison and A. A. R. Wood, *J. Soc. Chem. Ind.*, 62 (1943) 187.
[13] W. C. Vosburgh and G. R. Cooper, *J. Am. Chem. Soc.*, 63 (1941) 437.
[14] W. F. Beech and H. D. K. Drew, *J. Chem. Soc.*, (1940) 605.

Received December 9th, 1949

ELECTROLYTIC INVESTIGATIONS
I. NEW METHOD FOR THE ELECTROLYTIC SEPARATION OF COPPER AND ANTIMONY FROM TIN

by

GEORGE NORWITZ

Laboratory of George Norwitz, 3353 *Ridge Avenue, Philadelphia* 32, *Pa. (U.S.A.)*

Copper can be separated from tin by electrodeposition from a phosphoric-nitric acid medium[3], or a hydrofluoric-nitric acid medium[2,4]. Such separations, however, have a distinct drawback. Before the tin can be determined on the electrolyte the solution must be fumed with sulfuric acid to drive off the nitric acid. It would be advantageous to have a method that would eliminate the necessity of fuming with sulfuric acid. The author discovered that a successful solution to the problem was to electrolyze the copper from a strong sulfuric acid medium. Small amounts of antimony (up to 10 mg) were found to plate quantitatively with the copper and can be determined by difference.

EXPERIMENTAL

Various amounts of pure copper and tin were dissolved in 20 ml of nitric acid (70 %) by boiling on the hot plate. 25 ml of sulfuric acid (97 %) were added, and the solutions evaporated rapidly to fumes of sulfuric acid with the cover lid partially ajar. The solutions were fumed strongly for a few minutes and allowed to cool. 150–175 ml of water was added, the first 25 ml being added cautiously through the lip of the covered beaker. The solutions were diluted to about 190 ml and electrolyzed for copper at 2 amperes for one hour, using platinum gauze cathodes (60 mm in height and 50 mm in diameter) and platinum spiral anodes. During the electrolysis the solutions were stirred. The deposited copper was determined in the usual manner. 60 ml of hydrochloric acid (36 %) were added to the electrolyte and the tin determined volumetrically using aluminum as the reducing agent[1]. The results obtained for copper and tin are shown in Table I.

To determine copper in brasses and bronzes the same method was followed as above, using a 1 gram sample, to the point at which the 150–175 ml of water had been added. The solutions were allowed to stand for several hours, the lead sulfate filtered through a gooch and washed with 1 % sulfuric acid solution. The copper was then electrolyzed and the tin determined volumetrically as

TABLE I

DETERMINATION OF COPPER AND TIN IN SYNTHETIC MIXTURES

Sample	Cu present gram	Sn present gram	Cu found gram	Sn found gram
1	0.1000	0.1000	0.0997	0.1002
2	0.1000	0.1000	0.1001	0.1003
3	0.1000	0.2000	0.1002	0.1995
4	0.5000	0.1000	0.4996	0.1001
5	0.5000	0.2000	0.5004	0.2004
6	1.0000	0.1000	0.9996	0.1004
7	1.0000	0.2000	1.0003	0.1996

TABLE II

DETERMINATION OF COPPER, TIN AND ANTIMONY IN NATIONAL BUREAU OF STANDARDS BRASS AND BRONZE SAMPLES

Sample	Contains	Cu found	Sn found	Sb found
124 b	Cu—83.69 Sn— 4.93 Sb— 0.20	83.72 83.68 83.70	4.97 4.95 4.92	0.20 0.22 0.22
63b	Cu—77.94 Sn— 9.78 Sb— 0.54 Ag— 0.04(a)	77.98 77.94 77.94	9.75 9.80 9.81	0.52 0.53 0.55
52b	Cu—88.25 Sn— 8.00	88.27 88.22	8.01 7.97	—
37d	Cu—70.78 Sn— 0.97	70.80 70.80	0.97 0.95	—
62b	Cu—57.39 Sn— 0.96	57.42 57.41	0.96 0.98	— —

(a) Deducted from copper and antimony deposit.

above. The antimony that may be present in bronzes (under 1 percent) was found to plate quantitatively with the copper. To correct for and determine this antimony the weighed copper and antimony deposit was dissolved in 20 ml of nitric acid (1 to 1), the electrodes washed down and 10 ml of phosphoric acid

(85 %) added. The oxides of nitrogen were boiled off, 1 drop of 0.1 *N* hydrochloric acid added and the solution electrolyzed for copper. Subtraction of the weight of copper from the weight of copper plus antimony gave the weight of antimony. The results obtained for copper, tin, and antimony on several National Bureau of Standards brass and bronze samples are shown in Table II.

DISCUSSION

The method should not be used as a separation of copper from more than 0.25–0.30 grams of tin, otherwise some contamination of the copper by the tin will occur (for instance a copper result of 0.1026 g was obtained in electrolyzing 0.1000 g of copper in the presence of 0.40 g of tin).

Ordinarily copper-base alloys tend to spatter when evaporated to fumes of sulfuric acid. However, in the method described in this paper there is very little danger of spattering because of the large amount of sulfuric acid used.

SUMMARY

Copper can be separated from tin by electrolysis from a strong sulfuric acid solution. The method is advantageous because tin can be determined directly on the copper electrolyte without the necessity of fuming with sulfuric acid to drive off nitric acid. Small amounts of antimony plate quantitatively with the copper and can be determined by difference.

RÉSUMÉ

On peut séparer le cuivre de l'étain, par électrolyse, en solution concentrée d'acide sulfurique. La méthode est avantageuse, l'étain pouvant être déterminé directement après électrolyse du cuivre, sans qu'il soit nécessaire d'évaporer jusqu'aux vapeurs d'acide sulfurique pour éliminer l'acide nitrique. L'antimoine, en petites quantités, se dépose quantitativement avec le cuivre et il peut être dosé par différence.

ZUSAMMENFASSUNG

Kupfer und Zinn können in stark schwefelsaurer Lösung elektrolytisch getrennt werden. Die Methode ist vorteilhaft, weil das Zinn gleich nach der Abscheidung des Kupfers bestimmt werden kann und es nicht nötig ist, durch Abrauchen mit Schwefelsäure die Salpetersäure zu entfernen. Kleine Mengen von Antimon scheiden sich quantitativ mit dem Kupfer ab und können durch Substraktion (Gewicht von Kupfer + Antimon — Gewicht des Kupfers) bestimmt werden.

REFERENCES

[1] *A.S.T.M. Method of Chemical Analysis of Metals*, p. 202, Philadelphia, Pa., American Society for Testing Materials, 1946.
[2] L. W. McKay, *J. Am. Chem. Soc.*, 36, (1916) 2375.
[3] G. Norwitz, *Anal. Chem.*, 21, (1949) 523.
[4] H. Ravner. *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 17, (1945) 41.

Received May 11th, 1950

ELECTROLYTIC INVESTIGATIONS
II. NEW METHOD FOR THE ELECTROLYTIC DETERMINATION OF COPPER IN TIN-BASE ALLOYS

by

GEORGE NORWITZ

Laboratory of George Norwitz, 3353 *Ridge Avenue, Philadelphia* 32, *Pa.* (*U.S.A*)

Recently a method was proposed by the author[2] for the electrolytic determination of copper in tin-base alloys. In this method the sample was dissolved in hydrochloric and nitric acids, then phosphoric acid was added and the solution heated on the hot plate about a half hour to drive off the hydrochloric and nitric acids. The solutions were cooled, water added and the solutions boiled 10 minutes to convert the pyrophosphoric acid to phosphoric acid. Nitric acid was then added and the copper deposited. The method although an improvement over previously published methods for the determination of copper in tin-base alloys still leaves much to be desired. The 40 minutes heating required on the hot plate makes the method somewhat lengthy. During this heating care must be taken that the solution does not spatter and that salts do not precipitate. If salts do form they will not readily dissolve[2]. A method is proposed in this paper which eliminates the above disadvantages. In this method the sample is dissolved in a mixture of hydrofluoric and nitric acids, phosphoric acid and hydrogen peroxide are added and the solution electrolyzed. No heating at all is required.

The purpose of the hydrofluoric and nitric acids in the method is to dissolve the sample rapidly. The purpose of the hydrogen peroxide is to oxidize the antimony and arsenic[1], and destroy the nitrous acid. The phosphoric acid is necessary to prevent contamination of the deposit by antimony. When the phosphoric acid was omitted in the method serious contamination by antimony was frequently obtained.

The method is amazingly fast. In fact, as far as the author knows, it is the most rapid method ever devised for the electrolytic determination of copper in any alloy, tin-base or otherwise. It takes just two minutes to prepare a sample for electrolysis. The electrolysis itself takes 15 minutes.

As in the previous method[2] the electrolysis should not be prolonged beyond 20 minutes, otherwise some contamination of the deposit may occur. The method is not recommended for the analysis of tin-base alloys containing silver or over 0.05 % of bismuth. Arsenic up to 5 % does not interfere.

PROCEDURE

To a 1 gram sample contained in a 300 ml electrolytic beaker add about 10 ml of hydrofluoric acid (48 %), 10 ml of water and 10 ml of nitric acid (70 %), and allow the sample to dissolve without heating (this will take about a minute). Add 5 ml of phosphoric acid (85 %) and 25 ml of hydrogen peroxide (3 %), and swirl. Dilute to about 200 ml and electrolyze for copper for 15 minutes at 2 amperes, using a platinum gauze cathode (60 mm in height and 50 mm in diameter) and a platinum spiral anode. During the electrolysis stir the solution. The current used by the author had an impressed voltage of 10 volts. The voltage across the electrodes was 2.3 volts.

RESULTS

The results obtained for copper on two National Bureau of Standard samples are shown in Table I. Good accuracy and precision is shown by the method.

TABLE I

RESULTS FOR COPPER ON NATIONAL BUREAU OF STANDARDS SAMPLES

Sample	Cu present %	Cu found %
54a (a)	3.76 (c)	3.78 3.79 3.75
54c (b)	4.26 (c)	4.28 4.26 4.29

(a) Contains 88.61 Sn, 0.21 Pb, 7.32 Sb, 0.02 Bi, 0.04 Fe, 0.04 As.
(b) Contains 86.32 Sn, 1.99 Pb, 7.27 Sb, 0.028 Bi, 0.033 Fe, 0.041 As, 0.021 Ag, 0.012 Ni.
(c) National Bureau of Standards certified value.

SUMMARY

An extremely rapid method for the electrolytic determination of copper in tin-base alloys is described. The sample is dissolved in a mixture of hydrofluoric and nitric acids, phosphoric acid and hydrogen peroxide are added and the solution electrolyzed.

References p. 541.

RÉSUMÉ

L'auteur décrit une méthode extrêmement rapide pour doser électrolytiquement le cuivre dans ses alliages à base d'étain. L'échantillon à analyser est dissous dans un mélange d'acide fluorhydrique et d'acide nitrique, on ajoute de l'acide phosphorique et du peroxyde d'hydrogène et on électrolyse cette solution.

ZUSAMMENFASSUNG

Eine ausserordentlich rasche Methode zur elektrolytischen Bestimmung des Kupfers in seinen Legierungen mit Zinn wurde beschrieben. Die Probe wird in einem Gemisch von Flussäure, und Salpetersaure gelöst, Phosphorsäure und Wasserstoffsuperoxyd werden zugefügt und die Lösung elektrolysiert.

REFERENCES

[1] *A.S.T.M. Methods of Chemical Analysis of Metals*, p. 184, Philadelphia, Pa., Am. Soc. for Test. Mat., 1946.

[2] G. NORWITZ, *Anal. Chem.*, 21 (1949) 523.

Received May 11th, 1950

DÉTERMINATION POLAROGRAPHIQUE DU CUIVRE, DU PLOMB ET DU ZINC DANS LES GÉLATINES ALIMENTAIRES, TECHNIQUES ET PHOTOGRAPHIQUES

par
G. MICHEL
Institut de Chimie Analytique, Université de Liège (Belgique)
et
N. MARON
Laboratoires de la S.A. „Gélatines Hasselt & Vilvorde", Hasselt (Belgique)

INTRODUCTION

Les méthodes de détermination des traces de métaux tels que le cuivre, le plomb et le zinc dans les gélatines commerciales sont généralement longues et délicates.

C'est le cas notamment, pour la méthode de la BRITISH STANDARDS INSTITUTION[3], qui entraîne les sulfures des métaux présents dans la gélatine avec un précipité de sulfure ferreux. Après séparation, le plomb est déterminé colorimétriquement à l'état de sulfure et le cuivre à l'état de diéthyldithiocarbamate. Le zinc est déterminé par précipitation au moyen de la 8-hydroxyquinoléine[4] et bromatométrie de l'oxine. Le cuivre est aussi souvent déterminé colorimétriquement par extraction dans le chloroforme de son complexe avec la pyridine en présence de sulfocyanure[10].

Le microdosage du zinc, après élimination complète des autres métaux, peut s'effectuer aussi par précipitation au moyen du ferrocyanure en excès. Le titrage en retour est réalisé par une solution diluée de chlorure de zinc, avec le nitrate d'uranyle comme indicateur externe.

Parmi les autres méthodes applicables à l'examen des gélatines, nous citerons la séparation et le dosage colorimétrique après extraction au moyen d'une solution chloroformique de dithizone[11]. La littérature traitant ce sujet est abondante et de nombreuses variantes ont été proposées; le plomb et le zinc sont le plus souvent séparés soit par extraction du zinc en milieu tamponné à pH 4.5[12], ou en présence de thiosulfate de sodium et de cyanure de potassium qui complexent le cuivre et le plomb[5,7], soit par extraction du plomb en présence de thiocyanate de potassium qui complexe le zinc.

Toutes ces méthodes d'application délicate, ne conviennent guère pour des dosages en série.

Dans cette introduction, nous avons laissé de côté des méthodes comme celles recommandées par BOGUE[2], GERNGROSS ET GOEBEL[6], celle de l'A.O.A.C.[1] et celle

Bibliographie p. 550.

de **Trotman et Sutton**[13], qui, décrites cependant pour la gélatine, sont périmées et s'appliquent mal au dosage des traces de métaux dans celle-ci.

Ces considérations nous ont amené à songer à la polarographie dont la simplicité, la rapidité et la bonne précision aux faibles teneurs sont autant de qualités requises pour des dosages industriels faits en série.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

a. *Appareillage*

Nous avons utilisé, au début de nos essais, le polarographe à enregistrement photographique, modèle **Heyrovsky**, type XI de Sargent.

Dans la suite, nous avons employé un polarographe manuel. Dans celui-ci, la tension de polarisation de l'électrode à goutte est mesurée par la méthode d'opposition au moyen d'un potentiomètre Leeds & Northrup; le courant d'électrolyse se détermine à partir de la mesure de la chute ohmique qu'il crée dans une résistance étalon de 10,000 ohms.

Le galvanomètre de zéro est du type 2420 C Leeds & Northrup.

L'électrode à goutte de mercure est associée à une électrode de référence au calomel saturée en KCl (S.C.E.).

Le temps de goutte est fixé à 3 secondes.

Toutes les mesures sont effectuées en thermostat à 25° C ± 0.1° C.

Les mesures de pH sont effectuées à l'aide du pH-mètre Coleman type 3 D.

b. *Mise au point de la méthode*

Disons, en commençant, que la présence de phosphates dans certaines gélatines est de nature à provoquer des entraînements qui faussent les résultats.

Ainsi, un mode opératoire donnant des résultats corrects pour des gélatines photographiques peut conduire à des résultats trop faibles pour certaines qualités de gélatines alimentaires ou techniques, provenant, par exemple, des dernières extractions.

La chose est d'autant plus importante que certains fabricants clarifient encore les derniers bouillons par formation de phosphate d'alumine[6] au sein du bouillon même.

Nous nous sommes efforcés d'arriver à une méthode directement applicable à tous les types de gélatines sans qu'il soit besoin de se préoccuper de l'origine de l'échantillon à examiner. La prise d'essai de gélatine à traiter est fixée par sa teneur en plomb, qui est généralement inférieure à 4 parts par million (ppm).

En amenant, après dissolution, au volume de 50 ml les cendres de 25 g de gélatine, nous avons une solution environ $0.5 \cdot 10^{-5}$ M en ions Pb^{+2}. Dans la suite, nous avons également opéré sur 5 g de gélatine avec réduction équivalente du volume.

La calcination de la prise de gélatine est tout d'abord conduite à basse température; elle est continuée ensuite vers 450° C jusqu'à destruction complète

Bibliographie p. 550.

de la matière organique. Des échantillons de gélatine pure, préalablement additionnée de quantités connues de plomb, de cuivre et de zinc, nous ont donné des résultats trop faibles lorsque la calcination est conduite trop rapidement ou lorsqu'elle est faite à une température supérieure à 450° C.

Nous avons vérifié que la calcination à 450° C conduisait au même résultat que la destruction sulfo-nitrique de la gélatine.

L'enregistrement polarographique de la solution obtenue en mettant directement en suspension les cendres dans l'eau donne des vagues bien définies en travaillant à la sensibilité S/l (avec l'enregistreur). Le pH de la solution est 10 environ et les potentiels de demi-vague sont −0.63 Volt pour le plomb et −1.25 Volt *vs* S.C.E. pour le zinc, mais les résultats sont trop faibles; même après ébullition, l'insoluble contient une partie des ions à doser.

En milieu fortement acide, la dissolution du résidu de la calcination est complète, mais l'enregistrement polarographique n'est pas possible; en effet, les oscillations dues au courant condensateur de la goutte deviennent plus fortes, ce qui nous oblige à travailler à une sensibilité trop faible pour avoir une bonne précision; de plus, la décharge des ions H^+ interfère avec celle des ions Zn^{+2}.

Si nous amenons la solution à un pH compris entre 3.0 et 3.5 par addition d'une solution de potasse, nous enregistrons des résultats trop faibles pour les gélatines contenant une forte quantité de phosphate. A ce pH, en effet, il se forme un précipité de $FePO_4$ et de $AlPO_4$, et nous avons vérifié qu'il retenait du plomb.

Une méthode comme celle préconisée par Reed et Cummings[9] pour le dosage polarographique du zinc ne serait pas toujours applicable ici, puisque la séparation antérieure du fer et de l'aluminium par l'ammoniaque pourrait engendrer des pertes importantes de zinc et de plomb.

Ainsi, nous avons trouvé une légère adsorption du zinc par le précipité, comme le montrent les résultats suivants, obtenus sur des solutions synthétiques entre pH 3 et 3.5:

Solutions Cu^{+2}, Pb^{+2}, Zn^{+2}	i_d (en microampères) du Zn
Sans Fe^{+3}, ni Al^{+3}, ni PO_4^{-3}	1.51
+40 ppm de Al (*) 50 ppm de Fe	1.51
+40 ppm de Al 50 ppm de Fe 85 ppm de P_2O_5	1.47
+85 ppm de Al 50 ppm de Fe 1615 ppm de P_2O_5	1.39

Entre pH 2.5 et 2.8 les résultats sont corrects.

---

* Les quantités indiquées en ppm sont toujours rapportées aux 25 g de gélatine dont les cendres seraient contenues dans une solution de 50 ml.

Bibliographie p. 550.

Nous avons étudié dans ces conditions de pH des solutions synthétiques de cendres de gélatine renfermant 4 ppm de plomb, 12.6 ppm de cuivre, 84 ppm de fer, 200 ppm d'aluminium, 1615 ppm de P_2O_5 introduits sous forme de Na_2HPO_4 et quelques gouttes d'une solution de bleu de thymol à 0.01%; la solution est de plus 0.1 *N* en KCl; à cette solution, nous avons ajouté des quantités croissantes de zinc; le potentiel de demi vague est de −0.97 Volt/S.C.E. et les valeurs obtenues sont données dans le Tableau I.

TABLEAU I

$C_{Zn^{+2}} \cdot 10^4$ *M*	ppm Zn	$i_d \mu A$	i_d après 24 h
1	13.1	0.75	0.72
2	26.2	1.50	1.54
4	52.3	2.99	3.02
6	78.5	4.46	4.47
8	104.6	6.11	5.96

Lorsque la gélatine traitée contient trop de fer, d'aluminium et de phosphate, il y a intérêt à prendre les vagues du cuivre et du plomb à un pH intermédiaire entre 1.5 et 2.0 *.

Dans ces conditions, une solution synthétique de cendres de gélatine renfermant 20 ppm de plomb, 52 ppm de zinc, 40 ppm de fer, 160 ppm d'aluminium et 1615 ppm de P_2O_5, nous a donné les valeurs du Tableau II; le potentiel de demi-vague est de −0,1 Volt/S.C.E.

TABLEAU II

$C_{Cu^{+2}} \cdot 10^4$ *M*	ppm Cu	pH	$i_d \mu A$ milieu KNO_3	$i_d \mu A$ milieu KCl	$\frac{i_d}{C_{Cu} \cdot 10^4}$
1	12.6	1.45	0.72	0.72	0.72
2	25 3	1.75	1.44	1.39	0.71
4	50.6	1.45	2.88	3.04	0.74
6	75.8	1.50	4.38	4.48	0.75
10	126	1.50	—	7.00	0.70
					0.72 ± 0.02 (en moyenne)

Nous avons dans les deux cas vérifié que les résultats obtenus pour le plomb étaient corrects, son potentiel de demi-vague est de −0.4 Volt *vs* S.C.E.

De tout ceci, nous pouvons tirer le processus qui nous permettra d'examiner les gélatines inconnues:

---

* On est prévenu de ce cas par la formation d'un précipité abondant de phosphate de ces métaux au cours de la neutralisation de la solution acide.

> Calciner 25 g de gélatine à 450° C, dissoudre le résidu au moyen de 3 à 5 ml d'HCl 6*N*, ajouter un peu d'eau distillée et quelques gouttes de bleu de thymol, puis introduire lentement et en agitant du KOH 4*N* jusqu'à virage au jaune orangé; contrôler le pH, l'amener entre 2.5 et 3.0, porter au volume de 50 ml avec de l'eau distillée, enfin prendre le polarogramme pour Cu, Pb, Zn.

Si, lors de l'addition de la potasse, il apparaît une précipitation trop abondante, ramener à pH 2 avec un peu d'acide chlorhydrique dilué; amener au volume de 50 ml et prendre le polarogramme du cuivre et du plomb; du reste de la solution, on peut prélever une partie aliquote qu'on amène à pH 2.8 environ, on complète au volume et on prend le polarogramme du zinc.

Nous avons appliqué ce mode opératoire à un grand nombre de gélatines et nous avons comparé les résultats obtenus par cette méthode à ceux qui ont été obtenus par un moyen indirect qui consiste à "polarographier" une solution obtenue par extraction à la dithizone.

Nous avons, dans ce but, utilisé avec des modifications la méthode STOUT, LÉVY ET WILLIAMS pour les analyses de cendres de végétaux et citée par KOLTHOFF ET LINGANE[8]: Calciner 25 g de gélatine, reprendre par 5 ml d'HCl 6 *N*, ajouter 5 ml d'acide citrique 1*N*, puis de l'ammoniaque concentrée, jusqu'à pH 9, extraire le Cu, le Pb et le Zn en plusieurs fois par environ 50 ml d'une solution chloroformique de dithizone à 0.5%; agiter l'extrait avec de l'HCl *N* jusqu'à concurrence de 50 ml environ; le Pb et le Zn passent dans la solution aqueuse qui sera amenée vers pH 3.5 avec de la potasse et "polarographiée" pour le Pb et le Zn, comme d'habitude après mise au volume de 50 ml. Le Cu peut être retrouvé entièrement après évaporation de la solution chloroformique et destruction oxydante (H_2O_2 en milieu alcalin) du dithizonate de Cu.

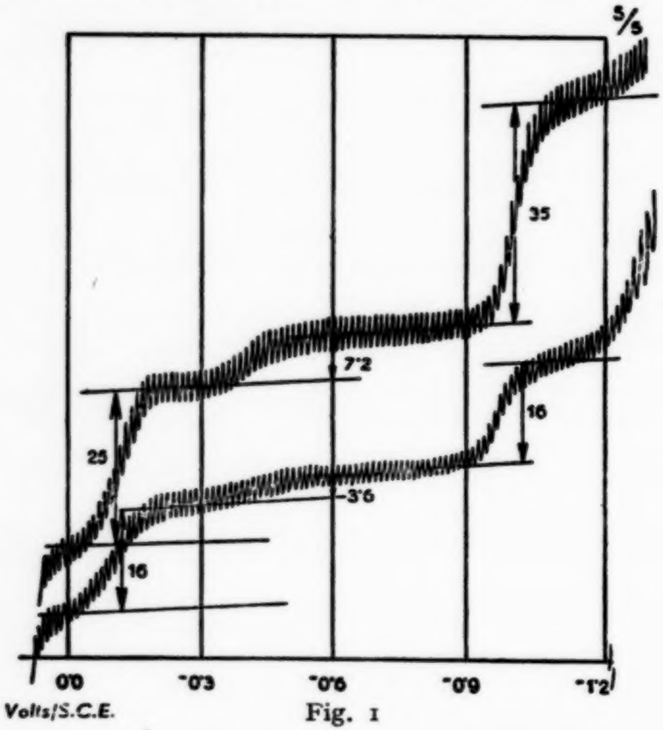


Fig. 1

Les résultats trouvés par les deux méthodes concordent.

Bibliographie p. 550.

Résultats expérimentaux

La Figure 1 présente les polarogrammes obtenus avec deux échantillons de la même gélatine photographique, l'une sans addition, l'autre, avec addition de 4 ppm de Cu, 4 ppm de Pb et 8 ppm de Zn. L'addition est faite à la gélatine avant la calcination.

Les résultats donnés par ces courbes sont consignés dans le tableau III.

TABLEAU III

	Hauteur en mm	$i_d \mu$ A	ppm	ppm ajouté	ppm retrouvé
Cu	16 25	0.46 0.72	8 12.5	4	4.5
Pb	3.6 7.2	0.09 0.18	4 8	4	4
Zn	16 35	0.41 0.89	7.2 15.4	8	8.2

La Figure 2 montre les polarogrammes obtenus à partir d'une gélatine très pure; la courbe inférieure se rapporte aux réactifs seuls (blanc); les courbes supérieures à la gélatine examinée à différentes sensibilités.

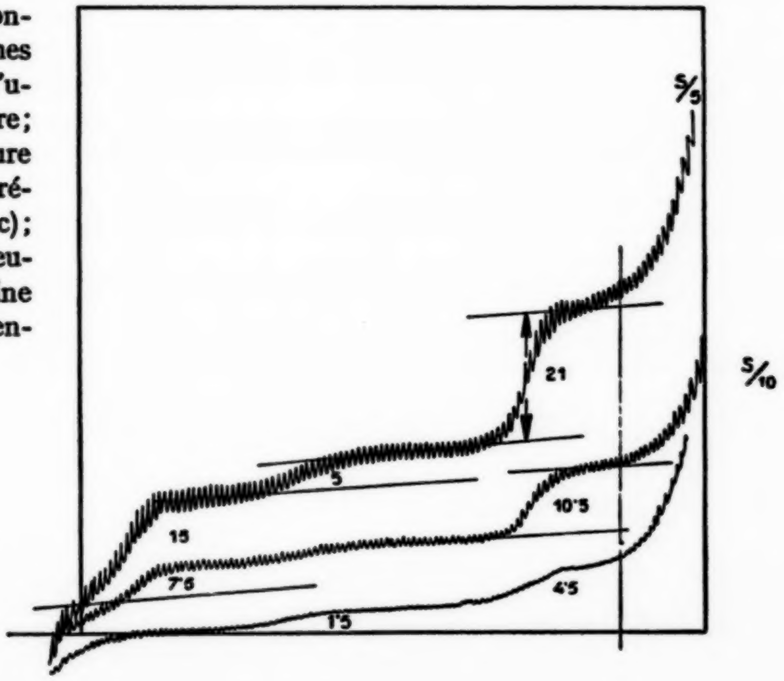


Fig. 2

Bibliographie p. 550.

De ces courbes, nous tirons les résultats suivants:

	Hauteur en mm	$i_d\mu A$	ppm non cor.	ppm réactifs	ppm corrigés
Cu	7.5	0.38	6.6	0	6.6
Pb	25	0.128	6	3.5	2.5
Zn	105	0.535	9.7	4	5.7

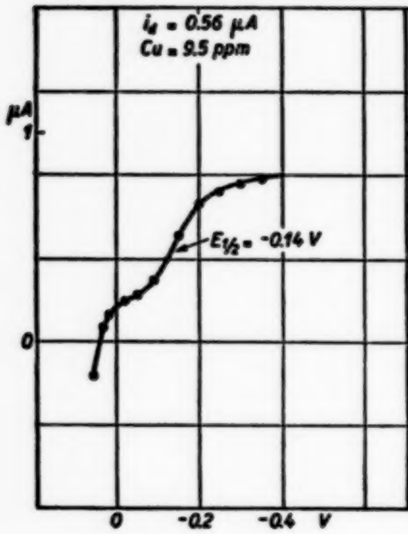


Fig. 3a

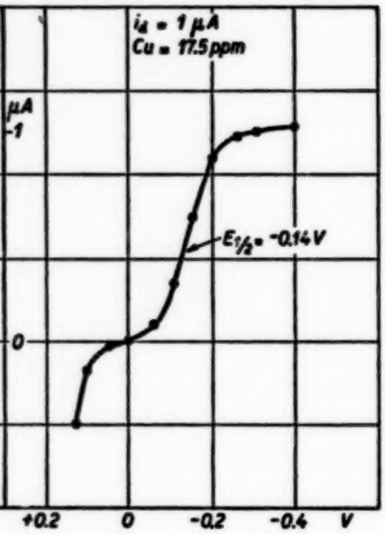
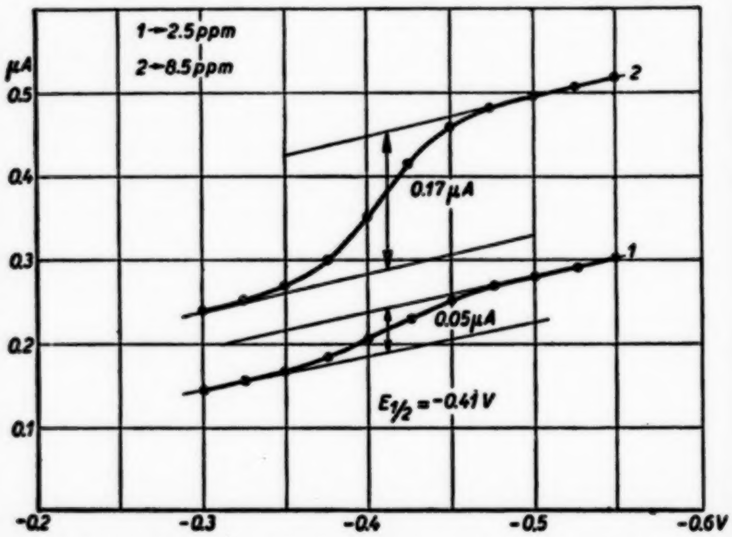


Fig. 3b

La Figure 3a montre les courbes obtenues au moyen du polarographe manuel pour deux échantillons d'une même gélatine dont l'un est additionné avant calcination de 8 ppm de Cu; la Figure 3b répète la même expérience faite cette fois par addition de 6 ppm de Pb avant calcination.

Dans la Figure 4 sont présentées les vagues du Zn de toute une série de gélatines de provenances belge ou étrangère.

Les résultats trouvés pour les courbes 2, 3, 4, 7 sont à multiplier par deux, les prises d'essais ayant été réduites de moitié. Il faut donc lire au lieu de 68, 77, 19 et 84 respectivement 136, 154, 38 et 168 ppm.



CONCLUSIONS

La méthode polarographique telle qu'elle est décrite ici est précise et rapide

Bibliographie p. 550.

et convient bien aux dosages du Cu, Pb et Zn dans les différents types de gélatine. La méthode manuelle plus précise et aussi simple est plus intéressante pour le travail industriel de routine.

Les principales difficultés à surmonter ne venaient pas de la méthode polarographique elle-même, mais bien de la calcination et de la coprécipitation possible des éléments à doser; dès lors, on surveillera tout spécialement la calcination, dont la température ne dépassera pas 450° C, et le pH des solutions à polarographier.

Au terme de ce travail, nous nous plaisons à remercier Monsieur le Professeur G. **Duyckaerts** pour l'aide matérielle et les conseils qu'il a bien voulu nous donner.

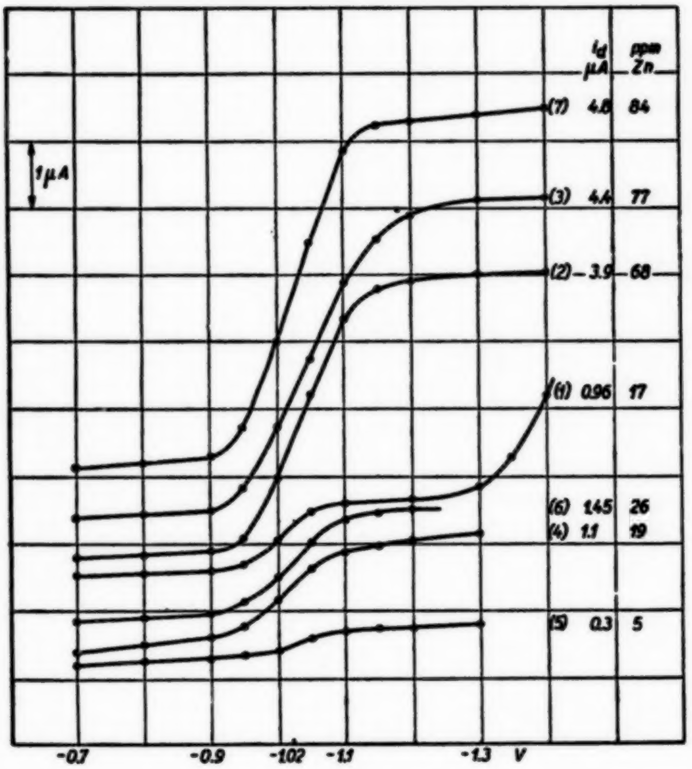


Fig. 4

RÉSUMÉ

Les auteurs ont appliqué la méthode polarographique à l'examen des gélatines afin d'augmenter la simplicité, la rapidité et la précision du dosage des traces de Cu, Pb et Zn. Au préalable, la prise de gélatine a été calcinée à 450° C, puis amenée en solution à un pH convenable, ce qui annule pratiquement les pertes dues aux adsorptions et aux coprécipitations éventuelles causées par la présence simultanée de Fe, Al et de phosphate dans certaines gélatines commerciales.

L'emploi de la méthode dans les laboratoires de la S.A. "Gélatines Hasselt et Vilvorde" donne toute satisfaction en ce qui concerne son application aux dosages en série.

SUMMARY

The authors have applied the polarographic method to the examination of gelatines in order to increase the simplicity, rapidity and accuracy of the quantitative determination of traces of Cu, Pb and Zn.

First of all, the sample of gelatine has been ashed at 450° C, then dissolved at suitable pH; it practically avoids the losses of eventual adsorptions and coprecipitations, owing to the simultaneous presence of Fe, Al and phosphate in some commercial gelatines.

The use of the method in the laboratories of S.A. "Gélatines Hasselt et Vilvorde" gives complete satisfaction about application in serial determinations.

Bibliographie p. 550.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Verfasser haben die Polarographie zur Prüfung von Gelatinen benutzt um die Einfachheit, Schnellheit und Genauigkeit der Messung von Spuren von Cu, Pb und Zn zu verbessern.

Zuerst wurde das Mustergewicht bei 450° C veräschert, dann in einer Lösung auf das gewünschte pH gebracht, was die möglichen Adsorptions- und Mitausscheidungsverluste, hervorgerufen durch gleichzeitige Anwesenheit von Fe, Al und Phosphate in gewissen Gelatinen, praktisch vernichtet.

Die S.A. "Gélatines Hasselt et Vilvorde" verwendet die Methode mit voller Zufriedenheit zur fortlaufenden Prüfung in ihren Laboratorien.

BIBLIOGRAPHIE

[1] A.O.A.C. *Methods of Analysis*, 1935, 4e Ed. p. 367.
[2] R. H. Bogue, *The Chemistry and Technology of Gelatin and Glue*, 1922, New-York, Mc Graw-Hill.
[3] British Standards Institution, *Brit. St. Methods for Testing Gelat.* 1944, n° 757.
[4] C. Cimerman et P. Wenger, *Mikrochem.*, 24 (1938) 153; 27 (1939) 76.
[5] H. Fisher et G. Leopoldi, *Z. anal. Chem.*, 97 (1934) 385; 107 (1937) 241.
[6] O. Gerngross et E. Goebel, *Chemie und Technologie der Leim und Gelatine-Fabrikation*, Dresden-Leipzig 1933, p. III.
[7] A. Greenleaf, *J. Assoc. Off. Agr. Chem.*, 30 (1947) 144.
[8] I. M. Kolthoff et J. J. Lingane, *Polarography*, 1946, New-York, Interscience Publ.
[9] J. F. Reed et R. W. Cummings, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 12 (1940) 489.
[10] G. Spacu et J. Dick, *Z. anal. Chem.*, 76 (1929) 273.
[11] R. Strohecker, H. Riffart et J. Haberstock, *Z. Unters. Lebensm.*, 74 (1937) 155.
[12] N. D. Sylvester et E. B. Hughes, *Analyst*, 61 (1936) 734.
[13] S. R. Trotman et R. W. Sutton, *Analyst*, 49 (1924) 271.

Reçu le 22 octobre 1949

THE POLAROGRAPHIC DETERMINATION OF SMALL AMOUNTS OF CHROMIUM IN CALCIUM*

by

DORIS V. STAGE AND CHARLES V. BANKS

Contribution No. 97 from the
Institute for Atomic Research and Department of Chemistry, Iowa State College, Ames, Iowa (U.S.A.)

When a need arose for the determination of small amounts of chromium in calcium metal, a rapid, direct method involving no separations was naturally desired. Thus, two methods, colorimetric and polarographic, were suggested. Of the two, a polarographic method seemed the more promising.

DEMASSIEUX AND HEYROVSKY[1], SPÁLENKA[2], PRAJZLER[3], AND KOLTHOFF AND LINGANE[4] have reported that chromium is reduced stepwise at the dropping mercury electrode giving two well-defined waves. The half-wave potentials are given as −0.88 volt and −1.53 volts *vs.* the saturated calomel electrode (S.C.E.) in 0.1 *N* potassium chloride[4]. The first wave corresponds to the reduction of chromic ion to chromous ion, and the second to the reduction of chromous ion to the metal. With acid solutions of the chromic ion only the first wave is observable before the hydrogen wave.

PRAJZLER[3] made use of both chromium waves in a simultaneous determination of iron, chromium, and aluminium. SPÁLENKA[2] also used both waves to determine zinc and chromium simultaneously. LINGANE AND PECSOK[5] report that the diffusion current of the first wave is directly proportional to the total salt concentration.

It seems, then, that the polarographic determination of chromium should be a simple, rapid method. However, most of the workers used chromium concentrations of the order of $10^{-3}M$, while concentrations used in this work are of the order of $10^{-5}M$. Also, the concentration of the supporting electrolyte used was usually $0.1M$ or less. Although this is the optimum concentration generally[5], a higher concentration of the supporting electrolyte, a calcium salt, must be used here in order that the chromium concentration may be high enough to be determined directly. Nevertheless, it was found that, under the proper conditions, the diffusion current of the first reduction of chromic ion is proportional to the concentration. Thus, a fairly rapid method of determining or at least of estimating, the concentration of small amounts of chromium present in calcium metal is provided.

---

* Work performed in the Ames Laboratory, Atomic Energy Commission.

Urone, Druschel, and Anders[6] describe a very sensitive method for the polarographic determination of chromium in dusts and mists. These authors oxidize the chromium compounds to chromate and run them polarographically in a 1N sodium hydroxide solution. Unfortunately, this method cannot be applied to calcium metal without prior separation of chromium because of the very low solubility of calcium hydroxide.

APPARATUS

A Sargent Model XXI recording polarograph was used for this work. The cells used were H-type cells with a side arm for flushing the sample with nitrogen. Contact between the saturated calomel half-cell and the solution was made through a saturated potassium chloride-agar bridge. In a few cases a cell with an asbestos fiber bridge was used. The dropping mercury electrode was that supplied with the instrument. The supplementary damping provided on the instrument was used in all determinations to facilitate measurement of the diffusion currents. The temperature was kept at 25° ± 0.1° by a constant temperature water bath. A Beckman Model M pH meter was used for most of the pH measurements.

REAGENTS

Ammonium hydroxide, reagent grade.

Anhydrous calcium chloride, reagent grade. Many lots of calcium chloride contain small amounts of chromium which are extremely difficult to remove. Some very pure calcium chloride which gave no chromium wave when run polarographically at the highest sensitivity was obtained and used in these experiments. A 2 M stock solution was prepared.

Chromic chloride, reagent grade. A 0.01 M stock solution was prepared. The solution was standardized by fuming with sulfuric acid, oxidizing to chromate with excess ammonium peroxydisulfate and a small amount of silver nitrate, and titrating with ferrous sulfate and ceric sulfate. The solution was diluted to 0.001 M for use.

Hydrochloric acid, reagent grade.

Sodium sulfite, reagent grade. A 0.1 M solution was prepared and diluted to 0.01 M for use.

Sulfanilic acid, C. P. grade.

EXPERIMENTAL

Since calcium may be dissolved by conversion to calcium chloride fairly readily, the latter was chosen as the supporting electrolyte. One molar calcium chloride was found to be the optimum concentration. If the concentration is much higher, the chromium wave is somewhat suppressed while in a much lower concentration of calcium the concentration of chromium present in solution is too low to be polarographically determined. The half-wave potential of the first chromium wave in this medium is about -1.0 volt *vs.* S.C.E. although it varies somewhat with the amount of chromium present. Solutions using calcium perchlorate gave essentially the same results.

It is suggested in the literature[4,5] that a small amount of gelatin be used as a maximum suppressor in the determination of chromium. However, in this case gelatin suppresses the chromium wave. This is in agreement with the literature[4, 7] which states that gelatin above a certain concentration, has a suppressive effect upon the diffusion current and that calcium ion has a suppressive effect upon negative maxima. Thus, probably the high concentration of calcium completely suppresses any maximum that might occur, and addition of even a very small amount of gelatin suppresses the wave itself.

It was found that the length of time that nitrogen is flushed through the solution is quite important. A flushing time of 35 minutes at a moderate rate (2 to 3 bubbles per second) was found to be necessary to insure elimination of oxygen and reproducibility of the wave.

LINGANE AND PECSOK[5] report that 3.8 is the optimum pH for the chromium wave. It was found that this is true in these determinations and that polarograms are quite sensitive to pH in this range. While somewhat lower pH values can probably be used, a nearly constant pH is required. Values of 3.7 ± 0.1 are recommended. A small amount of sulfanilic acid may be added to act as a buffer. Although several reagents were considered in an attempt to find a suitable buffer for this solution, sulfanilic acid was the only one tried which did not interfere with the chromium wave.

In some calcium samples ferric iron is present to such an extent that it forms a troublesome precipitate. KOLTHOFF AND LINGANE[4] report that ferric ion can be reduced by hydroxylamine hydrochloride in the polarographic determination of chromium. It was found that this reagent interferes with the determination of chromium when $1M$ calcium chloride is used as the supporting electrolyte. Sodium sulfite, however, is satisfactory for the reduction of iron in this procedure, since the sulfite is reduced at a more positive potential (-0.5 volt *vs.* S.C.E.) than is the chromium and small amounts do not affect the chromium wave.

The chromium waves obtained were not entirely satisfactory, since they were not as well-defined as one might like. This is believed to be due to a combination of factors, such as the low concentration of chromic ion (of the order of $10^{-5}M$), the high sensitivity used (0.003 μa/mm for most of the work), and the irreversibility of the reaction[5,8]. Best results were obtained if the step height was between 20 mm and 75 mm. By altering the sensitivity, waves lying within this range can usually be obtained, except for the lowest concentrations of chromium.

Results given in Table I were obtained using an unbuffered solution of chromium-free calcium chloride to which known amounts of chromium were added. The concentrations are given in parts of chromium per million parts of calcium. A few results obtained from solutions buffered with sulfanilic acid were almost identical with those obtained from the unbuffered solutions.

RECOMMENDED PROCEDURE

A 4.0 g sample of calcium is treated (cautiously) with enough water to convert all the metal to the hydroxide which is then dissolved in a minimum amount of concentrated hydrochloric acid. The solution is diluted to 50 or 60 ml and 0.2 g sulfanilic acid is added. When the sulfanilic acid has dissolved, the pH is adjusted to 3.7 ± 0.1 with ammonium hydroxide, using a dilute solution (1 : 10) to make the final adjustment. The solution is diluted to 100 ml in a volumetric flask. About 10 ml of the solution is placed in the cell and flushed 35 minutes with nitrogen to remove dissolved oxygen. The amount of chromium present is best determined from a calibration curve although the standard addition method may be used[9].

TABLE I

POLAROGRAPHIC DETERMINATION OF CHROMIUM IN CALCIUM

Chromium Taken, p.p.m.	Diffusion Current, mma	Chromium Found, p.p.m.	Error, p.p.m.
9	<4	<10	—
13	4	10	—3
26	12	31	+5
39	15	39	±0
52	16	43	—9
52[b]	19	50	—2
65	22	58	—7
104	38	100	—4
104[b]	43	112	+8
130	50	130	±0
156[b]	60	156	±0
195	73	190	—5
260	105	273	+13

a Sensitivity, 0.003 μa/mm.
b Sulfanilic acid added.

SUMMARY

A polarographic method for the determination of small amounts of chromium in calcium metal is proposed. The diffusion current of the first chromium wave, occurring at -1.0 volt *vs.* the saturated calomel electrode in $1M$ calcium chloride, was found to be directly proportional to the concentration. Factors affecting the diffusion current are discussed, and optimum conditions for the determination are described.

References p. 555.

RÉSUMÉ

Une méthode polarographique est proposée pour le dosage de petites quantités de chrome dans le calcium. Les auteurs ont trouvé que le courant de diffusion de la première vague du chrome dans 1 *M* de chlorure de calcium, qui arrive à -1.0 volt (*vs.* l'électrode de calomel saturé) est directement proportionnel à la concentration. On a discuté les facteurs qui affectent le courant de diffusion et on a décrit les meilleures conditions pour le dosage.

ZUSAMMENFASSUNG

Eine polarographische Methode zur Bestimmung kleiner Mengen von Chrom in metallischem Calcium wurde vorgeschlagen. Es hat sich gezeigt dass der Diffusionsstrom der ersten Stufe von Chrom, welcher bei Verwendung einer gesättigten Calomelelektrode und von 1 *M* Calciumchlorid bei -0.1 Volt liegt, der Konzentration direkt proportional ist. Die Faktoren, welche den Diffusionsstrom beeinflussen wurden besprochen und die besten Arbeitsbedingungen beschrieben.

REFERENCES

[1] M. DEMASSIEUX AND J. HEYROVSKY, *J. chim. phys.*, 26 (1929) 219.
[2] M. SPÁLENKA, *Metallwirtschaft*, 23 (1944) 346.
[3] J. PRAJZLER, *Collection Czechoslov. Chem. Communs*, 3 (1931) 409.
[4] I. M. KOLTHOFF AND J. J. LINGANE, *Polarography*, Interscience Publishers, Inc., New York, N. Y., 1946.
[5] J. J. LINGANE AND R. L. PECSOK, *J. Am. Chem. Soc.*, 71 (1949) 425.
[6] P. F. URONE, M. L. DRUSCHEL, AND H. K. ANDERS, *Anal. Chem.*, 22 (1950) 472.
[7] I. M. KOLTHOFF AND J. J. LINGANE, *Chem. Revs*, 24 (1939) 1.
[8] R. L. PECSOK AND J. J. LINGANE, *J. Am. Chem. Soc.*, 72 (1950) 189.
[9] J. K. TAYLOR, *Anal. Chem.*, 19 (1947) 368.

Received May 11th, 1950

BOOK REVIEWS

Fortschritte der Chemischen Forschung, herausgegeben von F. G. Fischer, H. W. Kohlschütter, Kl. Schäfer. Schriftleitung: H. Mayer-Kaupp, Heidelberg. I. Band 1. 2. Heft mit 92 Textabbildungen, Berlin, Göttingen, Heidelberg, Springer-Verlag, 1949. Paper-bound, 416 pages, 24 × 16 cm, Price DM 36.

The aim of the editors of this new series is to collect a number of monographs covering the literature of about the last 10 years. A volume will contain four parts, this book represents therefore half a volume. It contains seven articles in German and two in English.

A contribution of exceptional importance are the 90 pages on "*The radical state of unsaturated compounds*" by E. Müller. Written as a review the author, well-known for his work in this field, gives his vision on the nature of biradicals. A clear distinction is made between the triplet state of oxygen and the meaning of the term biradical and a new quantitative definition of the intermediate form of a "biradicalett" is given. These theoretical considerations, based on the recent work of Seel, go essentially further than the state of knowledge reached at the "Labile Molecule" discussion of the Faraday Society in 1947. They are now so well supported by experimental arguments that the nature of biradicals, of fundamental importance to biologists as well as to technologists, is well understood.

In addition a new principle for measuring susceptibility is outlined: The organic compound is introduced into the coil of a high frequency sender and the change produced in frequency and inductivity of the radio-system is used as a measure for the magnetic moment of the source of radicals. It is suggested that the life time of short living aliphatic radicals could thus be measured.

J. T. Edsall's expanded version of a lecture on "*The size and shape of protein molecules*" (56 pages) has partly been published elsewhere. Lyman C. Craig gave also three lectures, while in Germany, on "*Counter-current distribution and some of its application*" (32 pages), they are of interest mainly to the biochemist. T. Wieland gives a well-balanced selection of literature on "*The separation and the determination of natural amino acids*" (81 pages).

H. H. Inhoffen and F. Bohlman review the essential literature since 1939 on "*Synthesis in carotinoid chemistry*" (35 pages), using a new, more flexible definition for C_{10}-C_{40} compounds.

H. W. Kohlschütter aims in his contribution on "*Silicon chemistry*" (60 pages) at a clarification of the historical and anorganic background of the subject. Kl. Schäfer discusses some less common aspects of catalysis in his contribution on "*Problems of heat conductivity of gases at low pressures and energy transfer on solid surfaces*" (58 pages).

The book is well printed and illustrated by many graphs, drawings and photographs, but the price is rather high for what is essentially a collection of review articles. In the opinion of the reviewer the aim of the editors, to serve not only the specialist but also the general reader, has been reached only in part. The majority of contributions is a dry collection of facts, which makes difficult reading for the non-specialist. A clear policy of the editors would be desirable for future parts of this series: Monographs written for the specialist should cover *one* aspect of chemistry in *one* volume, progress reports for the general reader, on the other hand, should focus on outlining new thoughts rather than compiling literature references. Needless to say, that surveys giving the vision of German research workers, after an interruption of many years, will be particularly welcome.

G. Salomon (Delft)

Cours d'Analyse des Produits des Industries Chimiques. Vol. I. by A. & C. MEURICE. 3rd Edition, 443 pages, Dunod, Paris, 1949. Price 2650 francs.

Despite its title, this work is hardly a "course" (of instruction for students) in applied inorganic analysis; it is a collection of methods of analysis, used in several branches of the inorganic chemical industry; organic products will be described in Volume II. The ten chapters describe the examination of glass and ceramic products, hydrochloric, nitric and sulphuric acids, metallic salts, oxidising and bleaching agents, gases in cylinders, mineral pigments, and electro-plating baths. One of the most useful features of the book is the many tables giving representative compositions of the materials dealt with. Generally the raw materials of the particular industry are discussed before the finished products. The two chapters on glass and ceramics occupy nearly half of the book, and acids a further 90 pages. The sections are of very unequal value. That on the easily liquefiable gases (though only dealing with carbon dioxide and sulphur in detail) is full of useful hints on this type of work, but one is in some doubt as to whom some chapters were written for. The chapter on ceramics includes a long section on physical properties, thermal expansion etc. The expert in this industry will require a much more thorough exposition, and the description of the apparatus and tests is too sketchy for a chemist who may occasionally be called upon to examine these materials, though he will obtain a general picture of the requirements. As in most of the book, references to the original literature are scanty and often incomplete.

On the whole the chemical methods are sound but often old-fashioned. For example, there are far more convenient ways of determining nitrate in saltpetre than that given on p. 52; the use of stannous chloride and bichromate in the volumetric determination of iron is only referred to once, but it is quicker than and as accurate as the older method using hydrogen sulphide and permanganate, which is fully described. The well-known and excellent triple uranyl acetate method for sodium is not mentioned. The use of organic reagents is neglected, and colorimetric methods are very few. Methods in common use are adequately described, but the less common determinations are merely mentioned, sometimes with a reference to some other work.

The book concludes with a short selection of tables, one of which, founded on the work of DUVAL and his collaborators, gives the proper temperature for the calcination of analytical precipitates, a most unusual and commendable feature.

To summarise, this is an unsystematic collection of methods relating to a few branches of the chemical industry; the methods described will generally give an adequate result, but perhaps not in the most convenient or rapid way. The data on composition of articles of commerce would be difficult to collect from elsewhere. References are too scanty, and — as is too often the case with French publications — there is no index, and the "Table des matières" is a quite inadequate substitute.

H. N. WILSON (Billingham)

American Chemical Industry (The Chemical Companies) by WILLIAMS HAYNES. Vol. VI. Company histories to 1948 (559 pages). D. van Nostrand Company, Inc., New-York, $ 10.00; Macmillan & Co. Ltd., London, 75/-.

Toute l'Histoire de la grande industrie chimique américaine a été fort bien relatée dans l'ouvrage: "*American Chemical Industry*" de W. HAYNES.

On peut se faire ainsi une idée très précise du développement technique et économique de 219 grandes fabriques des Etats-Unis, de leur fondation jusqu'à nos jours.

Cet ouvrage est intéressant, fort bien présenté et agréable à consulter. Il est complété par deux index alphabétiques: l'un donne les noms de tous ceux qui ont pris une part active à l'essor de cette grande industrie, l'autre donne les noms des produits les plus variés que livrent ces fabriques.

Y. RUSCONI (Genève)

Analyse qualitative minérale à l'aide des Stilliréactions, par R. DELABY ET J. A. GAUTIER, 2me Edit., Masson & Cie, Paris 1950, 229 pages, 820 frs.

The first edition (1940) of this well known text-book of qualitative analysis was soon out of print and post-war difficulties caused a considerable delay in publishing a second edition. However this set-back gave the authors the opportunity to incorporate some new reactions and to take into consideration the results laid down in the 2nd and 3rd Reports of the Committee on New Reagents of the International Union of Chemistry.

So the book may be said to be quite up-to-date, without on the other hand being "ultra-modern". Just now there is a tendency to do away with old-fashioned separations and to aim at the detection of as many ions in the original solution as is possible at all. This may have certain advantages in industrial analysis, but the authors justly take the stand that in University courses it means a serious loss from a didactical point of view. Of course one can differ in opinion as to how far one ought to go. In our opinion it certainly is possible to go slightly further than the authors do, but that will always more or less remain a question of taste. At any rate the "system" they advocate is quite an acceptable compromise.

In its laboratory technique the book also steers a middle course between pure micro and the old macro methods. From the very beginning a semi-micro technique is aimed at and the identification reactions have been judiciously chosen with this end in view. Microscopic reactions are recommended only quite exceptionally. Nearly all of them are spot-tests for which DELABY himself coined the name "stilliréactions". Two introductory chapters give an excellent survey of the use of drop reactions in general and of their technique, then follows a synopsis of the reactions of the separate cations and anions, and a chapter on complexes ends the book.

Altogether a book in which no startling new conceptions or discoveries will be found, but in our opinion an excellent text-book for young students.

C. J. VAN NIEUWENBURG (Delft)

Surplus Exportables en Produits Chimiques-Chemical Products Exportable Surpluses. Organisation européenne de Coopération Economique - Organisation for European economic Co-operation, Première édition - First Edition, Mars 1950 March.

Le présent ouvrage, publié par l'Organisation Européenne de coopération économique, est destiné à donner des renseignements sur les surplus exportables de divers pays. Ces surplus exportables comprennent:

a) surplus réels: stocks non couverts par des commandes (non compris les stocks normaux)

b) surplus virtuels: part de la capacité pratique de production, inemployée faute de débouchés.

Les pays ayant fourni des renseignements à ce sujet sont les suivants: Autriche, Belgique, France, Allemagne, Irlande, Italie, Luxembourg, Norvège, Pays-Bas, Suède, Suisse, Trieste, Royaume-Uni.

Les réponses de: Danemark, Grèce, Islande, Portugal et Turquie ne sont pas encore parvenues.

Ce mémorandum sera mis à jour et publié tous les quatre mois. On espère, dorénavant, pouvoir indiquer les adresses des associations professionnelles pour que le lecteur puisse éventuellement leur demander des indications complémentaires.

Cet ouvrage est intéressant, bien présenté et rédigé en français et en anglais.

Nous pensons qu'il permettra de favoriser grandement le développement des échanges intra-européens.

Y. RUSCONI (Genève)

Die theoretischen Grundlagen der analytischen Chemie, G. **Hägg**. Verlag Birkhäuser, Basel, 1950, gebunden: Schw. fr. 22.—.

Ce livre paraît comme tome quatrième de la série chimique des *Cours et Monographies des Sciences Exactes* édités par la Maison d'Edition Birkhäuser de Bâle. Il comporte 197 pages et sa présentation est excellente: typographie, papier, reliure.

C'est la traduction en langue allemande, par le Dr. **Hans Baumann**, de la quatrième édition d'un *Cours d'introduction à la théorie de la chimie analytique* paru comme première édition, en suédois, en 1940 et professé à l'Université d'Upsala par le professeur G. **Hägg**.

En réalité l'accent de ce livre porte moins sur la chimie analytique que sur la théorie des réactions chimiques en général, parmi lesquelles les équilibres: acide-base, précipité-solution, oxydant-réducteur sont mis en évidence. Dans ce sens on y trouve la théorie de l'analyse par neutralisation, par précipitation et par oxydimétrie.

C'est vraiment la part la plus importante du contenu de cet ouvrage, qui expose, d'une manière assez approfondie, les bases théoriques nécessaires à la compréhension de ces réactions, fondamentales pour la chimie analytique.

Les systèmes: acide-base y font l'objet d'une étude très poussée et basée entièrement sur le point de vue de **Brönsted**.

En France, **Charlot** a adopté avec succès le même mode d'exposé, qu'il a étendu d'autre part aux échanges d'électrons (systèmes d'oxydo-réduction) et aux échanges d'ions (complexes).

Cette unité formelle de point de vue n'est pas adoptée par **Hägg**; toutefois on peut dire que la façon dont les équilibres protolytiques ont été traités par cet auteur est digne d'intérêt pour le chimiste en général et originale par l'usage de diagrammes logarithmiques.

L'usage de ces diagrammes pour représenter les équilibres protolytiques et les réactions par précipitation est de nature à permettre de mieux saisir les relations entre les concentrations des substances réagissantes, et les constantes d'équilibre. Ces diagrammes, qui ne comportent généralement que des droites, s'avèrent d'une grande utilité pour la chimie analytique: courbes de titrage des acides forts et faibles, des acides polybasiques, des ampholytes, choix des indicateurs, erreurs de titrage, séparation des hydroxydes, des sulfures, etc. Ils constituent la partie la plus originale du livre de **Hägg**.

Les équilibres protolytiques y ont été traités de la façon la plus complète, puis viennent les équilibres par précipitation et enfin les équilibres d'oxydo-réduction. On se serait attendu ici à un exposé utilisant des diagrammes logarithmiques d'oxydo-réduction (**Pourbaix**, **Charlot**), et on regrette qu'il n'en ait pas été ainsi. On pourrait même dire que l'accent n'a pas été mis suffisamment sur l'oxydo-réduction dans ses rapports avec la protolyse, ce qui aurait permis de terminer par une synthèse plus vaste des équilibres chimiques et électrochimiques. On est plutôt déçu de ne constater que, sur deux cents pages, vingt seulement ont été consacrées aux phenomènes d'oxydo-réduction, si importants pourtant en chimie analytique et si intimement liés au pH, aux complexes, etc.

Le livre de **Hägg** est indiscutablement un bel exposé théorique des équilibres protolytiques (114 pages) et des réactions par précipitation, y compris les phénomènes d'adsorption et les propriétés des colloïdes (47 pages).

On peut regretter pour le débutant, malgré la présence de nombreux problèmes à la fin de chaque chapitre, que les rapports entre la théorie et la pratique analytique n'aient pas été exposés ou qu'il n'y ait été fait allusion davantage.

Le chimiste analyste accoutumé au côté pratique des disciplines titrimétriques et intéressé à ses bases théoriques prendra connaissance, avec satisfaction, de ce livre qui gouverne la théorie de son art.

De multiples sujets analytiques toutefois n'ont pas été traités; on peut dire du livre de **Hägg** qu'il offre: "non multa, sed multum" et que, sous ce rapport, l'exposé des sujets traités en extenso est plein d'intérêt pour tous les chimistes, soucieux d'édifier leur savoir sur des bases théoriques sérieuses.

J. **Gillis** (Gand)

QUAESTIONES IN FORO

La Rédaction ayant proposé* l'impression d'un questionnaire concernant les problèmes importants de chimie analytique, nous avons le plaisir de soumettre à nos lecteurs les questions suivantes:

1. **Séparation quantitative baryum, strontium, calcium. Ce problème a déjà été traité par divers auteurs et encore récemment une publication américaine a suggéré une méthode basée sur la différence de solubilité des chlorures en milieu butanol-acide chlorhydrique. Les études faites dans notre laboratoire en utilisant les diverses méthodes publiées n'ont pas donné les résultats escomptés. Quel est l'avis de vos lecteurs qualifiés?**

Produits Chimiques de Ribécourt.

2. **Following on the paper by M. BORREL AND R. PÂRIS (this journal, 4 (1950) 267) I took a sample of electrolytically pure manganese metal and carried out the precipitation of the manganese taking all care possible. After standing for some while, the precipitate was filtered on to a sintered glass crucible, washed with slightly ammoniacal water and, after preliminary drying in suction, the crucible was dried for 18 hours in an oven which at no time exceeded 105°. To my astonishment the weight found corresponded not to the dihydrate but almost theoretically to the anhydrous material. This result is directly contrary to the findings of BORREL AND PÂRIS and I should be grateful of their views and the views of any others of your readers.**

The British Drug Houses Limited.

---

* *Anal. Chim. Acta*, 4(1950)325.

A COMPARISON STUDY OF THE COPRECIPITATION OF CATIONS BY ORGANIC AND INORGANIC PRECIPITANTS

by

PHILIP W. WEST AND LOUIS J. CONRAD

Coates Chemical Laboratories, Louisiana State University, Baton Rouge, La. (U.S.A.)

The contamination of precipitates by substances that are normally soluble under the conditions of the precipitation is an important factor in the evaluation of reagents used in gravimetric methods of analysis. The problem of coprecipitation is generally associated with the use of inorganic precipitants, but with increasing use of organic reagents in gravimetry some knowledge of the relative tendencies of organic and inorganic precipitants to coprecipitate seems highly desirable.

A general discussion of sources and types of error possible in various uses of organic reagents for inorganic analysis has been presented by **WEST**[1]. In the discussion of gravimetric methods it was pointed out that a survey of accepted procedures failed to disclose information concerning coprecipitation phenomena, an exception to this statement being the work of **RYAN AND FAINER** on the gravimetric determination of palladium with 1:10-phenanthroline[2] in which is disclosed that platinum metals other than palladium fail to yield precipitates with the reagent under test conditions. The presence of such metals during the determination of palladium, however, leads to slightly high results. A study dealing specifically with coprecipitation has been made by **HECK, HUNT, AND MELLON**[3]. Their study represents the first research on this type of error in the application of organic reagents to be published. This survey involved a comprehensive study of the coprecipitation phenomena of nitron nitrate and their conclusion was that only neglegible error could be traced to these effects.

The apparent failure of common procedures employing organic reagents to indicate the existence of coprecipitation can be attributed to a number of possibilities. In some cases there seems to be no doubt but what the organic compounds have superior characteristics. The work of **MELLON** and his coworkers cited above substantiates this, and there are good theoretical grounds for believing that certain types of coprecipitation would be minimized due to complexities of bonding, spacial restrictions, and steric hindrance.

Because of the real lack of facts concerning the coprecipitation problem in the use of organic reagents, a study seemed warranted which would survey the

References p. 565.

extent of these effects. The survey was conducted on a systematic basis to establish the relative tendencies of several of the more common inorganic and organic precipitants to coprecipitate diverse cations. The precipitations with both the organic and the inorganic reagents were carried out by accepted procedures in as similar a manner as possible and under conditions most favoring coprecipitation. The final evaluation of results was made by means of emission spectrography.

In selecting the organic reagents to be investigated care was taken to use selective reagents rather than those exhibiting wide diversity of reactions which might chemically react with extraneous ions. Reagents illustrating all types of organic-inorganic reactions of interest in gravimetry were selected. Cation precipitants functioning through the formation of chelated normal salts were illustrated by rhodizonic acid which was used to precipitate barium. Comparison was made against barium sulfate. Inner-complex salt formation was studied in the use of *p*-dimethylaminobenzalrhodanine as a precipitant for silver; in this case comparison was made against silver chloride precipitates. A somewhat similar type of study involved the comparison of benzoinoxime and alkali iodides as reagents for copper.

A unique type of reaction that has only been recognized recently[4] results in the formation of polynuclear complexes of large ring size. The precipitation of cupric thiocyanate and benzidine can be considered as representing this type. The final and simplest class of reaction studied was that of direct normal salt formation as shown by the thiocyanate precipitation of cuprous copper, comparison being made with cuprous iodide.

One example of anion precipitation was studied. Normal salt formation constituted the reaction type, with actual studies being made on the precipitation of sulfate by the use of benzidine as well as by means of barium.

EXPERIMENTAL

Comparison studies of metallo-organic precipitates and inorganic precipitates. were made by mixing equivalent amounts of precipitants and reacting metal ions. The diverse ions used to study coprecipitation tendencies were added in amounts of $2.8 \cdot 10^{-4}$ mole for each ion studied.

Two precipitations were made with each organic and inorganic reagent studied. One was carried out in the presence of the extraneous ions and the other in the absence of such ions, the latter shall be referred to as the pure precipitate. Both of these were prepared so that accurate spectrographic comparisons could be made by eliminating the matrix error that would have been introduced due to the different composition of the organic and inorganic precipitates under consideration. When a sample is burned in an arc or spark type discharge the composition of the matrix has a definite buffering action on the intensities of the light emitted by each element present. This difficulty was overcome by preparing the spectrographic samples in the following manner. In one case a weighed amount of the material precipitated by the organic reagent in the presence of the extraneous ions was thoroughly mixed with a weighed amount of the pure material precipitated by the inorganic reagent that was used for comparison. The amount of the ion in each spectrographic sample was $9 \cdot 10^{-5}$ mole. Each of the two samples was transferred to a 5/16" cratered spectrographic electrode and exposed for two

References p. 565.

minutes under the same conditions on a photographic plate. A large Bausch and Lomb Littrow spectrograph was used with a direct current arc type excitation of 5 amperes and 200 volts.

Precipitation of Silver: Accepted procedures were followed which employed *p*-dimethylaminobenzalrhodanine[5] and chloride ion[6] for the precipitation of silver from silver nitrate solution. Sodium, chromium (III), manganese (II), cobalt (II), strontium, aluminum, nickel, bismuth (chloride complex), cadmium and lead nitrates were present during the precipitation.

Precipitation of Barium: Sodium rhodizonate[7] and sulfate ion[6] were the reagents used to precipitate barium from barium chloride solution. Sodium, cobalt (II), nickel, cadmium, zinc, calcium, potassium and magnesium chlorides were present during the precipitation.

Precipitation of Sulfate: Benzidine[8] and barium ion[6] were the reagents used to precipitate sulfate ion from sulfuric acid solution. Sodium, chromium (III), cobalt (II), aluminum, nickel, cadmium, zinc, calcium, potassium and magnesium were present during the precipitation.

Precipitation of copper: Thiocyanate ion plus benzidine[9], benzoinoxime[10], thiocyanate ion[6] and iodide ion were used to precipitate copper from cupric nitrate solution. It is recognized that copper is not normally determined gravimetrically as cuprous iodide, but for the purpose of this study it is the most convenient and satisfactory. Sodium, chromium (III), aluminum, manganese (II), potassium and magnesium were present during the precipitation. Accepted precedures for precipitating copper by means of the reagents studies were followed in all cases except for that of benzoinoxime. The reported method for precipitating copper ion with benzoinoxime carries out the reaction in ammoniacal solution to which tartrate ion has been added in order to form soluble complexes with most of the extraneous cations that would normally precipitate in alkaline solution. In this study the precipitation was carried out at a pH below that which causes precipitation of the hydroxides of the cations present. Under this condition it was not necessary to add the tartrate. Complete precipitation of the copper was not obtained at the lower pH but this was not considered objectionable for the studies of coprecipitation.

In every case the precipitations were performed at room temperature. The reagents were added rapidly and the precipitates were immediately removed by filtration, washed and dried at room temperature.

DISCUSSION OF RESULTS AND CONCLUSIONS

The spectrograms were evaluated by visually determining the cations which had been coprecipitated in each sample. If the same one was present in both spectrograms made from the organic and inorganic precipitate, an estimation was made as to which sample had the greater concentration.

The cations that were present during the precipitation and those which were indicated in the spectrograms as being present in the precipitates are given in Table I.

The data in Table I indicate that the organic precipitants in general coprecipitate cations to a greater extent than the inorganic precipitates. The favorable weight ratio of the organic reagents would tend to nullify the error introduced by the coprecipitation. This probably accounts for the fact that coprecipitation by the organic precipitates has not been observed to be significant.

It is noted that chromium was found in all of the precipitates and that alumi-

TABLE I

CATIONS COPRECIPITATED

Precipitate	Cations Coprecipitated	Cations Present
Silver *p*-dimethylaminobenzalrhodanate	Cr^{+3}, Al^{+3}	Co^{+2}, Sr^{+2}, Na^{+2}, Cr^{+3}, Mn^{+2} Al^{+3}, Ni^{+2}, Bi^{+3}, Cd^{+2}, Pb^{+2}
Silver chloride	Cr^{+3}, Al^{+3}	
Barium rhodizonate	K^+, Na^+, Cd^{+2}	Na^+, Co^{+2}, Ni^{+2} Zn^{+2}, Ca^{+2}, K^+, Mg^{+2}, Cd^{+2}
Barium sulfate	K^+ (trace), Na^+	
Benzidine sulfate	K^+, Na^+, Cr^{+3}, Al^{+3}	Na^+, Cr^{+3}, Co^{+2} Al^{+3}, Ni^{+2}, Cd^{+2} Zn^{+2}, Ca^{+2}, K^+ Mg^{+2}
Barium sulfate	K^+ (trace), Na^+	
Cupric thiocyanate benzidine	Cr^{+3}, Al^{+3}	Na^+, Cr^{+3}, Al^{+3} Mn^{+2}, K^+, Mg^{+2}
Cuprous iodide	Cr^{+3} (trace)	
Cuprous thiocyanate	Cr^{+3} (trace)	
Cuprous iodide	Cr^{+3} (trace)	
Cupric benzoinoxime	Cr^{+3}	
Cuprous iodide	Cr^{+3} (trace)	

num was found in two. The only inorganic precipitate containing aluminum was silver chloride. Since chromium is carried down by so many different types of precipitates it is difficult to explain its presence on any other basis than physical adsorption which made it extremely difficult to wash out using distilled water containing no electrolyte. The probable mechanism in such coprecipitation involves the formation of colloidal precipitates which flocculate under the influence of electrolytes present in the immediate zone of reaction. Because trivalent ions such as chromium and aluminum would have the most favorable flocculation values they would be closely associated with the flocculation and as a consequence would be most liable to be carried down with the precipitate.

It should be pointed out again that this experimental work was carried out under conditions most favoring coprecipitation. In actual practice much of the coprecipitation can be avoided or eliminated by employing such standard technics as precipitating slowly at an elevated temperature, digestion and washing with solutions of volatile electrolytes. The use of volatile electrolytes would be particularly valuable in the elimination of coprecipitated ions adsorbed on the surfaces during flocculation.

SUMMARY

Studies were made on typical classes of organic-inorganic precipitation reactions concerning their tendencies to coprecipitate extraneous cations. In the case of cation precipitants, simple normal salts, normal chelate salts, inner complex salts and polynuclear complex formations were studied.

References p. 565.

The findings indicate that organic precipitants tend to coprecipitate cations to a greater extent than inorganic precipitants. The probable mechanism in such coprecipitation involves the formation of colloidal particles which flocculate under the influence of the electrolytes present in the immediate zone of reaction. Trivalent cations have very favorable flocculation values and as a consequence would be most liable to be carried down with the precipitate. The experimental data substantiate this as trivalent chromium and aluminum were found to be coprecipitated to the greatest extent.

RÉSUMÉ

Les auteurs ont étudié la tendance de cations étrangers à coprécipiter, lors des précipitations organiques ou inorganiques: formations de sels simples normaux, de chélates normaux, de complexes internes et polynucléaires.

Les recherches ont permis de conclure que les cations coprécipitent plus facilement avec les réactifs organiques, qu'avec les réactifs inorganiques. Cette coprécipitation semble être due à la formation de particules colloïdales, flocculant sous l'influence des électrolytes présents. Les cations trivalents flocculent bien et par conséquent, sont facilement entraînés avec le précipité. Les résultats expérimentaux montrent que le chrome et l'aluminium sont les cations qui coprécipitent le mieux.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Verfasser haben untersucht, inwiefern bei der Fällung von Kationen mit organischen oder anorganischen Reagenzien andere begleitende Kationen mitgefällt werden. Die Bildung normaler Salze, normaler Chelate, innerkomplexer Salze und "vielkerniger" Komplexe wurde untersucht.

Aus diesen Untersuchungen geht hervor, dass organische Reagenzien leichter als anorganische Reagenzien begleitende Kationen mitfällen. Diese Fällung scheint der Bildung kolloidaler Teilchen zuzuschreiben zu sein, die unter dem Einflusse der in der nächsten Umgebung befindlichen Elektrolyte ausflocken. Dreiwertige Kationen flockulieren leicht und werden deshalb auch leicht mit dem Niederschlag mitgefällt.

REFERENCES

[1] P. W. West, *Anal. Chemi.*, 21 (1949) 1342.
[2] D. E. Ryan and P. Fainer, *Can. J. Research, Sec. B, Chem. Sci.*, 27 (1949) 67.
[3] J. E. Heck, H. Hunt, and M. G. Mellon, *Analyst*, 59 (1934) 18.
[4] G. Spacu, *Ch. Zentr.*, II (1924) 2056.
[5] I. Mellan, *Organic Reagents in Inorganic Analysis*, Philadelphia, Blakiston Co., 1941.
[6] I. M. Kolthoff and E. B. Sandell, *Textbook of Quantitative Inorganic Analysis*, New York, MacMillan Co., 1947.
[7] F. Feigl, *Qualitative Analysis by Spot Tests*, New York, Elsevier Publishing Co., 1946.
[8] J. F. Flagg, *Organic Reagents*, New York, Interscience Publishers, Inc., 1948.
[9] G. Spacu and C. G. Macarovici, *Z. anal. Chem.*, 102 (1935) 350.
[10] F. Feigl, *Ber.*, 56 (1923) 2083.

Received April 24th, 1950

CATALYSED HYDROGEN PEROXIDE DECOMPOSITIONS

by

G. A. BOTTOMLEY

Physical Chemistry Dept., The University, Liverpool (England)

INTRODUCTION

It has become apparent recently that attention should be given to the analytical problems associated with the determination of metal ion concentrations at less than 10^{-6} molar. In the majority of tests now available the metal ion is converted into an intensely coloured substance and estimated colorimetrically. Since the amount of coloured substance is chemically equivalent to the quantity of metal ion the sensitivity of the test depends upon the intensity of absorption of the coloured substances which can be prepared from a given metal ion.

When, however, the metal has catalytic properties it is possible to generate some product by a catalysed reaction in an amount which bears no relation to the concentration of the metal ion, and by suitably chosing the experimental conditions very large amounts of a product may be produced by the merest trace of catalyst.

In this paper a reaction which is catalysed by metals and which leads directly to a coloured product is discussed and some evidence in support of the provisional mechanism presented. It is hoped that more detailed work will establish the conditions under which the reaction can be developed into a quantitative test.

INVESTIGATION

The effect of hydrogen peroxide on potassium hydrogen phthalate in aqueous solution has been studied in the presence of various heavy metal ions. It has been found that cupric and ferric ions in concentrations greater than 10^{-7} molar catalyse the degradation of phthalates by peroxide at 98° C.

Under the conditions of the experiments the phthalate ion breaks down to give carbon dioxide and an unidentified resinous material with a dark brown colour. The brown material is colloidal in nature and can only be coagulated by multivalent ions.

EXPERIMENTAL DETAILS

A standard solution of 0.02 molar potassium hydrogen phthalate was prepared using water carefully distilled from an all Pyrex still and phthalate which had been twice recrystallised from similarly distilled water. The procedure used was to take 100 ml of the phthalate solution, 10 ml of 20 volume hydrogen peroxide (which had been made by dilution from 100 volume using the standard distilled water) and that amount of an aqueous solution of the appropriate metal salt to bring the concentration of metal ion to the desired figure. The combined solution was then brought to the boil and maintained at the desired temperature (98° C.) until observations were completed; further batches of peroxide were added in prolonged experiments.

In all cases a blank experiment was performed although it was repeatedly shown that three hours treatment gave no positive result with the purified water, phthalate and peroxide without added catalyst. Other blank experiments showed that no two of the three reagents, buffer, peroxide, and metal ion could give analogous changes.

RESULTS

100 ml 0.02 *M* K. H. Phthalate.
10 ml 20 vol. Peroxide.

Ferrous (Ferrous ammonium sulphate)

10^{-3} *M*.

On adding the ferrous solution to the phthalate-peroxide system in the cold (FENTON's reagent) there is an immediate darkening of the solution, followed in 1—5 seconds by the precipitation of flesh coloured ferric phthalate. All reaction appears complete in less than thirty seconds.

When the system is raised towards its boiling point the ferric phthalate partially dissolves and near the boiling point a vigorous reaction sets in. The solution darkens very rapidly to a strongly brown coloured solution with a reddish appearence by transmitted light, carbon dioxide and oxygen are evolved violently, and there is a characteristic smell resembling charred organic matter comparable with the smell of heated tartrates. After a few moments the reaction moderates and some considerable quantity of the dark brown material settles out from the solution.

Ferric (Ferric alum)

10^{-3} *M*.

Initially in the cold no black colour develops, but on heating the system darkens and behaves in the manner indicated above.

Cupric (Copper sulphate penta-hydrate)

10^{-3} *M*.

On adding the copper to the system the solution becomes markedly blue, considerably more intense than the colour of 10^{-3} M aqueous Cu^{+2}, due to the formation of a complex ion with the phthalate. No reaction occurs in the cold, but on boiling substantially the same changes occur as with ferric.

Other Metals

No other metal ion so far tested gives any such reaction. The ions already tried include:

Univalent: Alkali metals, silver, thallous.
Divalent: Alkaline earth metals, cobaltous, manganous, nickelous, mercuric, plumbous, stannous.
Trivalent: Aluminium, chromium, titanium
Tetravalent: Ceric, thorium.

Other concentrations

With either copper or iron the effect of concentration is as follows:

10^{-3} M. Violent reaction, often ejecting material from vessel, within a few seconds of reaching 98° C.
10^{-4} M. Rapid reaction beginning within one minute of reaching 98° C. Very strong colour within next minute.
10^{-5} M. Distinct colour inside two minutes. Very strong in five minutes.
10^{-6} M. Coloration noticeable in ten minutes.
10^{-7} M. Detectable colour in one hour.

With the exception of the lowest concentrations the intensity of the colour continues to build up with time. Some slow reaction between the brown colour and the excess peroxide prevents the development of colour at lower concentrations.

Nature of the Colour

The brown material can be coagulated by adding a large excess of barium chloride and centrifuging the solution. It is then found that the solution remaining still contains the metal ions and that a second crop of coloured material can be produced merely by heating the solution, with further peroxide if necessary. This process can be continued until no further phthalate remains in solution.

Although not appreciably soluble in water the brown material 'dissolves' in both acids and alkalis, probably due to peptisation. In strongly acid media the colour fades to some extent and it is destroyed by conc. nitric acid. The common organic solvents do not dissolve the material nor does glacial acetic acid.

When the brown material is thoroughly washed with distilled water, repeatedly, it retains no detectable amounts of metal ion, and no copper can be found in it after ignition of the organic portions in the presence of oxygen. It is clear that the metal ions act merely as a catalyst and do not enter into combination with the products of the reaction.

DISCUSSION

If it be granted that the initial reaction between ferrous and peroxide in the cold is:

$$Fe^{+2} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{+3} + OH^- + OH \qquad (1)$$

and that the hydroxyl radical[1] is responsible for the generation of the brown colour from the phthalate ion, then the reaction at the boil may be accounted for by a chain mechanism initiated by the action of the peroxide. Hydrogen peroxide acts as a reducing agent as represented by:

$$Fe^{+3} + \tfrac{1}{2}H_2O_2 \rightarrow Fe^{+2} + H^+ + \tfrac{1}{2}O_2 \qquad (2)$$

and the ferrous ion produced in this way decomposes more peroxide in accordance with equation (1). This cyclic oxidation and reduction of the iron continues until all the peroxide is decomposed. At room temperature only reaction (1) is at all rapid but as the temperature is raised reaction (2) becomes more facile. The very marked temperature dependence of the overall process indicates that reaction (2) has a very high activation energy. Since one third of the peroxide is used in the reduction of the ferric (equation 2) the chain length for the reaction between ferrous and peroxide at 98° C. is at least:

$$\frac{\text{Molar peroxide concentration}}{\text{Molar ferric concentration}} \times \frac{1}{3}$$

and for the concentrations used in these experiments varies between 10^2 and 10^6.

With copper as catalyst the same sequence of changes occurs, cupric ions being reduced to cuprous and *vice versa*.

Assuming that the hydroxyl radical is ultimately responsible for the generation of the brown colour from the phthalate (some details of this stage are given later), and that the rate determining step is reaction (2), then the postulated mechanism suggests various experimental tests of its validity. When phthalate and peroxide are boiled together in air there is a slow reaction leading to evolution of oxygen, no brown colour develops, and no carbon dioxide is evolved. Even when oxygen is passed continuously through the boiling phthalate solution no brown colour is produced.

Thus the brown colour is due neither to the products of thermal decomposition of peroxide nor to oxygen adsorbed from the atmosphere. In catalysed systems the rate of formation of colour parallels the rate of oxygen evolution, which is greater than the thermal rate by a factor of 10^2—10^6, depending on the catalyst concentration.

The proposed mechanism, in the case of iron catalysis, involves a reduction of ferric to ferrous and it would therefore be expected that any reagent removing ferric ions from solution should inhibit or moderate the reaction. Experimentally it is found that potassium ferrocyanide, sodium fluoride, and sodium hydrogen phosphate effectively stop the reaction even at catalyst concentrations as high as 0.1 molar. In the case of copper catalysis ferrocyanide and phosphate but not fluoride act as inhibitors. This difference makes it possible to distinguish between traces of ferric and cupric when examining solutions and reagents for traces of catalytic activity. It would also be expected that cuprous ions, like ferrous, should cause the formation of a brown colour with peroxide-phthalate in the cold. Attempts to demonstrate this effect are always vitiated by the low solubility of cuprous salts or the low concentration of cuprous in equilibrium with the soluble cuprous complexes.

According to reaction (1), hydroxyl radicals are produced from the peroxide whenever ferrous is oxidised, but owing to the relatively high concentration of peroxide in these experiments they immediately react:

$$H_2O_2 + OH \rightarrow H_2O + HO_2 \tag{3}$$

to form the hydroperoxide radical. It is well known that no tests characteristic of the OH radical work in the presence of large excesses of peroxide[2]; the polymerisation of acrylonitrile, etc., cannot be brought about in such solutions and it is assumed that the hydroperoxide radical cannot open the double bonds of vinyl compounds. It seems reasonable therefore to assume that the entity responsible for the degradation of the phthalate ion is not the hydroxyl radical as such, but the hydroperoxide radical. This hypothesis is strengthened by the results of experiments in which other sources of hydroxyl radicals are used than reaction (1).

(a) *Persulphate reactions*

It is accepted that persulphate ion when heated in aqueous solution to about 70° C., decomposes and liberates OH.[3]

$$S_2O_8^{-2} + 2H_2O \rightarrow 2SO_4^{-2} + 2OH + 2H^+ \tag{4}$$

Hot aqueous persulphate brings about polymerisation of acryonitrile, but does not do so in the presence of excess peroxide; however, whilst heated persulphate and phthalate give no brown colour, a strong brown coloration develops in the presence of hydroxide peroxide.

(b) *Photochemical reactions*

It has been established that the photochemical decomposition of hydrogen peroxide proceeds initially by[4]:

$$H_2O_2 + hv \rightarrow 2OH \tag{5}$$

With suitable arrangements to prevent temperature increases it is found that whilst potassium hydrogen phthalate solution gives no colour on irradiation with the light from a mercury arc, under the same conditions a solution containing both peroxide and phthalate rapidly darkens and carbon dioxide is evolved.

(c) *Electrochemical behaviour*

Prolonged electrolysis of aqueous potassium hydrogen phthalate with platinum electrodes gives rise to the brown coloration, evolution of carbon dioxide and the characteristic smell. There is no general agreement as to the detailed mechanism of electrode processes, but the presence of hydroperoxide radicals in the immediate vicinity of the anode has frequently been postulated[5]. Whether the O_2H radical has arisen directly or from hydroxyl radical and hydrogen peroxide is not clear. The electrolytic decomposition of phthalates has been studied by V. M. RODNONOV[6], who shows that the main products are benzoic acid, phthalide, and benzaldehyde-2-carboxylic acid together with some 10 % of an unidentified resinous brown material.

DECOMPOSITION OF OTHER COMPOUNDS

The reactivity of hydrogen peroxide in the presence of traces of copper or iron is not restricted to phthalic acid. Many, but not all, benzene derivatives are degraded to brown substances by the peroxide-catalyst system at 98° C. The following list details some of the more common compounds and their action.

Reactive

Normal and *iso*phthalic acid, benzoic acid, *p*-toluic acid, salicylic acid, *p*-aminobenzoic acid, *o*-aminobenzoic acid.
Anisole, acetophenone, benzyl alcohol, methyl salicylate.
Aniline, bromobenzene, *p*-nitrophenol.
Benzene, naphthalene, naphthol, 8-hydroxyquinoline, diphenyl.

Non reactive

Terephthalic acid, trimesic acid, *o*-toluic acid, phenylacetic acid, phthalide.
Benzyl ether, benzil.
p-Nitrotoluene, trinitrotoluene, nitronaphthalene, pyridine.
Dibenzyl, mesitylene, styrene, acrylonitrile, cyclohexane, anthracene.
Ethyl benzoate, phenyl benzoate, phenyl salicylate, ethyl phthalate, butyl phthalate.

In order that any organic substance shall react with the peroxide-catalyst system to give the characteristic colour, it is necessary that the substance shall contain at least one benzene nucleus and that it shall not form a non-ionised complex or salt with the metal catalyst. Certain substances react because under

References p. 572.

the conditions of the experiments side chains are oxidised or hydrolysed to –COOH and thus form a reacting compound. By a detailed study of the process it should be possible to establish the rules of substitution governing the attack of the molecule by the hydroperoxide radical. It is particularly interesting that styrene does not undergo degradation in spite of its known reactivity to free radicals.

CONCLUSIONS

At temperatures near 100° C. hydrogen peroxide in the presence of traces of copper or iron is capable of bringing about the decomposition of a variety of organic substances, some of which are regarded normally as extremely inert. The experimental results are not explained by assuming the active entity to be the hydroxyl radical. The reactions discussed bear a close resemblance to the scheme proposed for the catalytic decomposition of hydrogen peroxide at room temperatures and it seems that by a detailed kinetic study of the reactions much new information concerning the mode of action of hydrogen peroxide could be obtained. The decomposition of phthalates to carbon dioxide and complex coloured substances is brought about by hydrogen peroxide only in the presence of cupric or ferric ions at concentrations of 10^{-7} molar and greater. It is highly probable that the delicacy of tests for these metals could be raised considerably beyond this limit after further study of the mechanism.

SUMMARY

The reaction between aqueous hydrogen peroxide and potassium hydrogen phthalate, at pH 4 and 98° C., is catalysed by 10^{-7} *M* cupric or ferric ion. The products are unidentified brown organic materials and carbon dioxide. The paper reports a preliminary investigation of this and allied reactions and a provisional mechanism is indicated.

RÉSUMÉ

La réaction entre le peroxyde d'hydrogène et l'acide phtalique (pH 4, 98° C) est catalysée par le cuivre (II) ou le fer (III) 10^{-7} *M*. On obtient ainsi des produits organiques non identifiés et de l'anhydride carbonique. Ce mémoire constitue une recherche préliminaire sur cette réaction et un mécanisme provisoire est proposé.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Reaktion zwischen saurem Kaliumphthalat und wässrigem Wasserstoffsuperoxyd bei 98° und bei pH 4 wird durch Kupfer (II) und Eisen (III) Ionen in einer Konzentration von 10^{-7} *M* katalysiert. Die Reaktionsprodukte sind Kohlendioxyd und braune organische Stoffe die noch nicht identifiziert wurden. In der vorliegenden Arbeit wird eine erste Untersuchung dieser Reaktion beschrieben und ein vorläufiger Mechanismus vorgeschlagen.

REFERENCES

[1] F. HABER AND J. WEISS, *Prov. Roy. Soc.*, A 147 (1939) 332.
[2] W. G. BARB, J. H. BAXENDALE, P. GEORGE, AND K. R. HARGRAVE, *Nature*, 163 (1949) 692.
[3] L. B. MORGAN, *Trans. Faraday Soc.*, 42 (1946) 183.
[4] A. J. ALLMAND AND D. W. G. STYLE, *J. Chem. Soc.*, (1930) 606.
[5] A. HICKLING, *Quarterly Reviews*, London, 3 (1949) 95—125.
[6] V. M. RODIONOV, V. V. LEVCHENKO, AND V. K. ZVORYKINA, *Bull. Soc. Chim.*, 4 (1937) 463.

Received May 27th, 1950

FÜLLVORRICHTUNGEN FÜR BÜRETTEN UND PIPETTEN

von

F. L. HAHN*

Escuela de Ciencias Químicas, Universidad Nacional Autónoma de México (México)

I. PIPETTEN

Wohl keine von den unendlich vielen Vorrichtungen, mit denen Flüssigkeiten pipettiert werden können, deren Dämpfe die Atmungsorgane angreifen, vereinigt die Vorzüge der hier zu beschreibenden: sie kann einfach und billig mit den Mitteln jedes Laboratoriums improvisiert werden, ist bequem in der Handhabung und genau.

Die käuflichen Spezialkonstruktionen sind teuer und meist nicht so genau wie eine gute Auslaufpipette; da die Lösung durch einen gefetteten Hahn in die Pipette eintritt, wird diese immer allmählich mit Fett verunreinigt, und die Pipette "hängt" nach einiger Zeit. Beim Gebrauch mit alkalischen Lösungen pflegen die Hähne überdies bald festzubacken; solange dies nicht geschieht, ermöglichen diese Vorrichtungen ein rasches und bequemes Arbeiten.

Umgekehrt die Vorrichtungen, die eine gewöhnliche Pipette unter Anwendung von Saug- oder Druckluft mit der Lösung füllen: sie sind billig und genau aber unbequem in der Handhabung. In der bekanntesten Anordnung sitzt die Pipette fest im Stopfen der Vorratsflasche; durch Einblasen von Luft wird die Lösung in ihr hochgedrückt (der Stopfen muss also fest schliessen) und, sobald die Lösung über der Marke steht, wird die Pipette oben mit dem Finger verschlossen und nun mit dem Stopfen von der Flasche abgenommen (da dieser festsitzen muss, geht das nicht ganz leicht); die weiteren Operationen: auf Marke stellen und Entleeren, werden nun mit einer Pipette vorgenommen, an der Stopfen und Druckgebläse hängen. Wer öfters in dieser Weise pipettiert hat, weiss, dass dies möglich aber ganz sicher nicht angenehm und zeitsparend ist.

Es ist erstaunlich, wie einfach hier Abhilfe zu schaffen war: Statt der Pipette selber sitzt im Stopfen ein weites Rohr, in dem die Pipette mühelos auf und ab bewegt werden kann, und dieses Glasrohr trägt am oberen Ende ein Stück kräftigen Gummischlauches. Drückt man die Pipette abwärts gegen diese Dichtung, so schliesst sie luftdicht ab, und die Lösung kann in ihr hochgedrückt werden;

---

*) Adresse: Niza 64, México 6, D. F. (México).

dann aber kann man die Pipette abheben, auf Marke stellen und entleeren, ohne dass irgend etwas diese Operationen behindert.

Im einzelnen sind zwei Varianten möglich: Ist die Vorratsflasche nur so hoch, dass die Pipettenspitze bis auf ihren Boden reichen kann, dann geht das "Füllrohr" nur eben durch den Stopfen; ist aber die Vorratsflasche höher, so würde bei dieser Anordnung nur ein Teil der Lösung entnommen werden können; hier muss also das "Füllrohr" bis auf den Boden gehen und es muss neben dem Gebläse noch ein Druckauslass vorhanden sein (damit nach dem Abheben der Pipette nicht die Lösung zum Füllrohr hinausquillt).

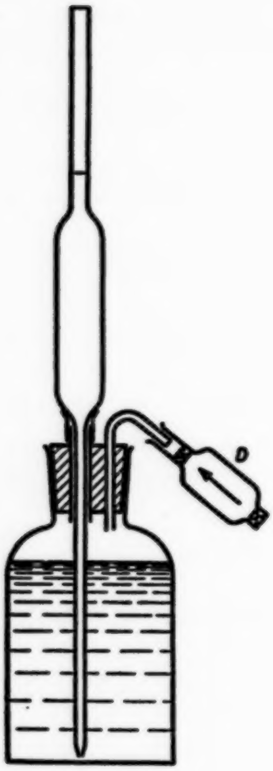


Fig. 1

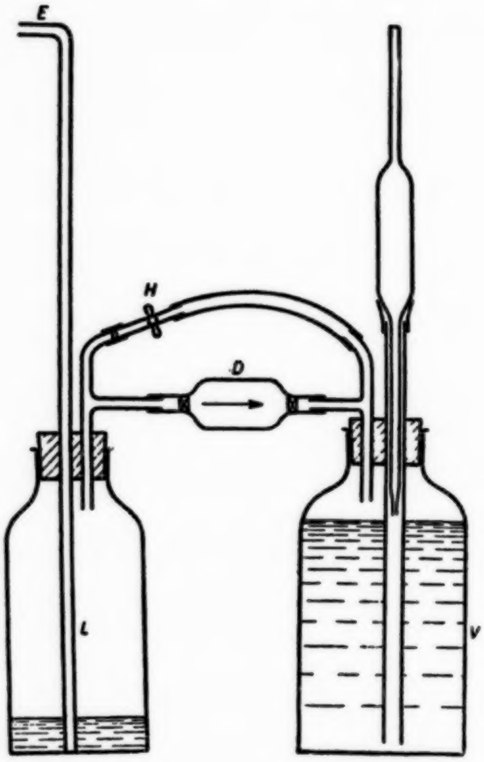


Fig. 2

Der erste Fall ist durch Figur 1 dargestellt, die keiner weiteren Erklärung bedarf; *D* ist eins der üblichen Gummiball-Gebläse. — Figur 2 entspricht dem zweiten Fall, mit der Besonderheit, dass die Lösung unter Kohlensäureschutz aufgehoben werden soll; sie ist daher mit einer Luftvorrats-Flasche *L* versehen, die ein wenig gesättigte Kalilauge enthält; der Lufteinlass *E* steht mit einem (nicht gezeichneten) Natronkalk-Turm in Verbindung. Betätigt man bei geschlossenem Hahn *H* das Gebläse *D*, so wird kohlensäurefreie Luft von *L* nach *V* gedrückt, und die Lösung steigt hoch und füllt die fest angedrückte Pipette; das einzige, was nun zu beachten ist, besteht darin, dass man vor dem Abheben der Pipette den Hahn *H* öffnet, so dass die Luft aus *V* nach *L* zurückströmt; dann kann man die Pipette herausziehen. (Ist kein Kohlensäureschutz erforderlich, so genügt es, das T-Rohr an *V* durch Gummischlauch und Quetschhahn zu schliessen, und die ganze linke Hälfte fällt weg). Seit über einem Jahr lasse ich diese Vorrichtung zum Pipettieren einer Lösung von KOH in Cellosolve und Xylol verwenden, und sie hat sich vorzüglich bewährt. Die genannte Lösung ermöglicht es, Verseifungszahlen von Fetten und Ölen in 10—30 Minuten zu bestimmen und dies ohne Verwendung eines Rückflusskühlers.*

Eine weitere Vereinfachung ist dadurch möglich, dass es jetzt Vorratsflaschen mit fest angeschmolzenen Rohrstutzen gibt und Plastikschläuche (Tygon), die gegen fast alle Titrierlösungen beständig sind (Ausnahmen: alkoholische Laugen, wie die eben erwähnte, und HANUS-Lösung). Sie ist in Figur 3 dargestellt; das Füllrohr ist in einen aufgeschnittenen Kork eingesetzt, so dass es fest auf der Bodenplatte des Stativs aufsteht und man die Pipette andrücken kann, ohne dass es sich bewegt; als Abschluss ist hier ein Stück Gummischlauch gezeichnet, der noch einmal nach aussen umgestülpt ist, was zweckmässig ist, wenn man nur dünnwandigen Schlauch zur Verfügung hat. — Hebt man die Vorratsflasche, so füllt sich die Pipette.

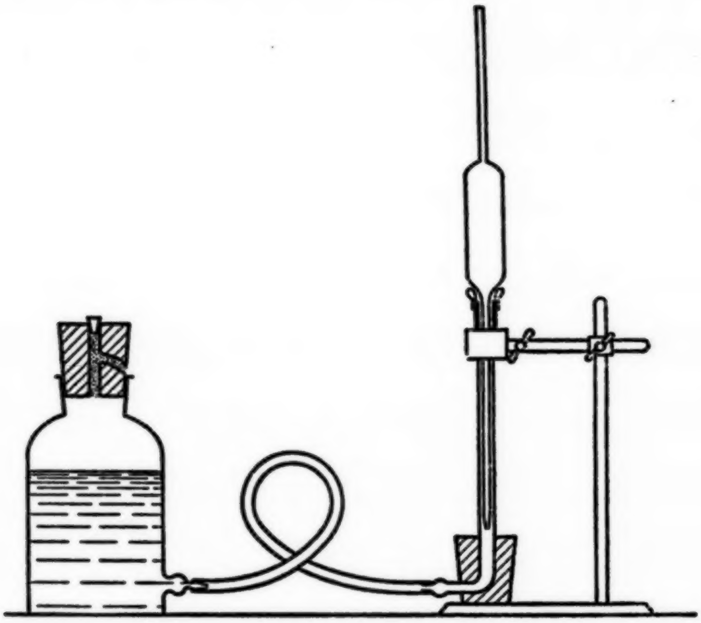


Fig. 3

---

* Vgl. F. L. HAHN, *Anal. Chim. Acta*, 4 (1950) 577.

II. BÜRETTEN

Die gleichen Plastikschläuche und Vorratsflaschen gestatten es, auf einfachste Weise eine gewöhnliche Bürette mit Füllvorrichtung und Nulleinstellung zu versehen, wie dies in Figur 4 gezeichnet ist. — Das Zuflussrohr *R* wird durch ein Stück ***aufgeschnittenen*** Schlauches (Luftauslass) so festgeklemmt, das es sich bei leichtem Drehen auf und ab bewegen lässt (zur Nullpunktseinstellung), sich dann aber nicht unfreiwillig verschiebt; ist Kohlensäureschutz erforderlich, so wird diese Einführung durch ein auf die Bürette aufgesetztes T-Rohr ersetzt, durch das senkrecht das Füllrohr geht, während seitlich ein Natronkalk-Rohr angesetzt ist. — Das Füllrohr ist an der Spitze etwas seitlich abgebogen, weil dann der einfliessende Strahl gegen die Glaswand trifft und keine Luftblasen in die Lösung hineinschlägt. Hebt man die Vorratsflasche, so füllt sich die Bürette; senkt man sie, so wird die Lösung bis zur Nullmarke abgesaugt; es ist leicht, die Spitze in die dafür richtige Höhe zu bringen. — Die Vorratsflaschen stehen zweckmässig auf einem Gestell, das etwa in halber Bürettenhöhe am Titriertisch entlangläuft; auf einer unteren Tafel desselben Gestelles stehen Indikatoren und dergleichen.

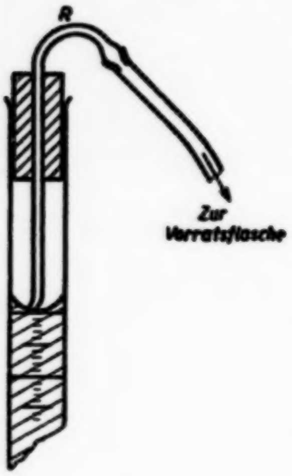


Fig. 4

Die einfache Vorrichtung hat sich in jahrelangem Gebrauch vorzüglich bewährt; selbst die Silbernitrat-Lösung hält sich titerfest. Zum Lichtschutz ist hier der Plastikschlauch durch einen weiteren Gummischlauch umhüllt und die Vorratsflasche in schwarzes Papier eingeschlagen.

ZUSAMMENFASSUNG

Es werden Füllvorrichtungen für Pipetten und Büretten beschrieben, die leicht und billig herzustellen sind und ein rasches und genaues Arbeiten ermöglichen.

SUMMARY

Filling devices for pipettes and burettes are described which are cheap and easy to compose and allow swift and accurate working.

RÉSUMÉ

On décrit des dispositifs, simples et bon marché, pour remplir des pipettes et burettes; ils permettent un travail rapide et précis.

Eingegangen den 25. Mai 1950

EINFACHE UND RASCHE BESTIMMUNG VON VERSEIFUNGSZAHLEN

von

F. L. HAHN*

Escuela de Ciencias Quimicas, Universidad Nacional Autónoma de México (México)

Die bekannten Nachteile des "klassischen" Verfahrens zur Bestimmung von Verseifungszahlen sind : Das Kochen am Rückflusskühler, das lästig ist, sobald zahlreiche Analysen gleichzeitig durchgeführt werden müssen, und die lange Dauer, da wohl mindestens halbstündiges Kochen erforderlich ist (ausser bei sehr leicht verseifbaren Fetten, wie z.B. Kokos).

Es wurde nun die überraschende Beobachtung gemacht, dass Kaliumhydroxyd klar löslich ist in Gemischen aus Glykol-monoäthyläther und Xylol, im Verhältnis 1 : 1 ja selbst 1 : 2 ; Kaliumkarbonat löst sich nicht in diesen Gemischen, und die Lösung des Hydroxyds kann einfach durch Papier filtriert und so karbonatfrei gemacht werden. Sie ist ein hervorragendes Lösungsmittel für alle Öle und Fette ; sie siedet 30° höher als Wasser, also können die offenen Reaktionsgefässe ohne jedes Bedenken im Wasserbad erhitzt werden, was neben der Bequemlichkeit bereits 10° Temperaturerhöhung gegenüber dem siedenden Alkohol bedeutet, die sich, vereint mit der durch die gute Löslichkeit ermöglichten hohen Konzentration, in einer beträchtlichen Verkürzung der Reaktionszeit auswirken. Ist noch grössere Eile geboten, so kann kurz zum Sieden erhitzt werden, was nochmals 30° Temperatursteigerung bedeutet.

Selbst bei Wasserbadtemperatur, die in Mexico nur 90° C ist, genügen zur völligen Verseifung 10 Minuten, wenn das anderthalbfache der zur Verseifung nötigen Menge an halbnormaler Lauge angewandt wird ; bei leicht verseifbaren Ölen (Kokos, Klauenöl) war die Verseifung schon mit 30% Überschuss in 10 Minuten beendet.** Da aber das Reagens erhitzungsbeständig ist und scharf titriert werden kann, ist es am einfachsten, stets zur Sicherheit einen Überschuss von rund 100% KOH anzuwenden.

Einen anschaulichen Beweis für die besondere Verseifungstendenz und Geschwindigkeit dieses Reagens liefert der folgende Versuch: Zu etwa 3 g Klauenöl in einem kleinen Erlenmeyer gebe man 20 ml halbnormales Reagens ; im allgemeinen reicht das nicht aus, um das Öl völlig klar zu lösen, und es bleibt eine

---

[*] Adresse: Niza 64, México 6, D. F. (México).

[**] Versuche von JORGE DE LA PENA A., Tesis aprobada para el examen profesional.

leichte Trübung. Nach wenigen Sekunden verschwindet diese, weil sich bereits ein beträchtlicher Teil des Öles unter merklicher Selbsterwärmung verseift hat. (Sollte die Anfangstrübung ausbleiben, so ist jedenfalls die spontane Erwärmung zu bemerken.)

Die Zuverlässigkeit der so erhaltenen Werte wurde durch Vergleichsanalysen nach dem Standardverfahren geprüft, ausserdem aber auch dadurch, dass die Erhitzungszeit und die Überschüsse an KOH auf eine Stunde und 400% gesteigert wurden; dass dabei keinerlei Änderung der Ergebnisse eintrat, darf wohl als Zeichen für die Vollständigkeit der Verseifung bei kurzer Reaktionszeit und bescheideneren Überschüssen an KOH gedeutet werden und beweist zugleich, dass alkaliverbrauchende Nebenreaktionen hier fehlen.

EXPERIMENTELLE EINZELHEITEN

Als Reaktionsgefässe dienen die Erlenmeyer, in denen nach beendeter Verseifung unmittelbar der Überschuss an KOH zurücktitriert wird; es entfällt jedes Umfüllen und Nachspülen.

Da man diese Gefässe nicht gut auf die Wage stellen kann, lasse ich zum Einwägen der Proben Wägepipetten verwenden, die in einfachster Weise durch Ausziehen eines Reagensglases hergestellt werden (Figur 1). — Feste oder breiige Materialien werden in einen kleinen Erlenmeyer eingewogen, es wird Xylol zur klaren Lösung zugewogen, und nun wird von dieser Lösung eingewogen und auf Öl umgerechnet. (Die sofort zu beschreibende KOH-Lösung kann mit einem gleichen Volumen Xylol gemischt werden, ohne dass KOH ausfällt.)

Damit die Erlenmeyer im Wasserbad nicht auftreiben und umfallen, wird ihnen ein konischer Bleiring übergestülpt, leicht aus einem Stück Wasserleitungsrohr auszuweiten.

Herstellung des Reagens. 30 g KOH werden in 20 ml Wasser gelöst und je 500 ml Cellosolve und Xylol zugegeben (oder das fertige Gemisch aus beiden). — Technische Lösungmittel können für diesen Zweck leicht gereinigt werden, indem man dem Gemisch aus beiden etwas starke Kalilauge und Bleisuperoxyd zusetzt, es dann einige Stunden am Rückfluss kocht und dann abdestilliert; solange der Vorlauf trübe kommt (Wasser) wird er verworfen; das dann destillierende klare Gemisch gibt beim Stehen mit KOH höchstens eine leichte Goldfärbung, die in keiner Weise stört.

Hat die so bereitete KOH-Lösung ein bis zwei Tage gestanden, so hat sich das Karbonat völlig ausgeschieden, meist festhaftend in derben Kristallen an den Wänden des Kolbens; die Lösung wird dann durch ein Faltenfilter in das Aufbewahrungsgefäss der Pipettiervorrichtung filtriert (siehe die vorstehende Mitteilung).

Vor der ersten Analyse jedes Arbeitstages wird eine Pipette der Lösung als Blindversuch titriert; es ist völlig unnötig die Blindprobe neben der Analyse zu erhitzen; wir haben durch zahlreiche Kontrollen festgestellt, dass einstündiges Erhitzen der KOH-Lösung keine Änderung in ihrem Säureverbrauch hervorruft.

Als Indikator dient zweckmässig Thymolphthalein, dessen geringe Wasserlöslichkeit hier belanglos ist; zum zurücktitrieren eine halbnormale Salzsäure in Cellosolve. Die ganze Arbeit spielt sich also in homogenem Medium ab, und die Umschläge sind scharf und gut zu erkennen.

Das Verfahren ist erprobt worden an folgenden Ölen: Baumwollsamen, Sesam, Ricinus, Kokos, Klauenöl, Fischtran und Rindertalg; Abweichungen von den "Normal"-Werten oder der Einzelversuche vom Mittel lagen immer innerhalb der unvermeidlichen Wäge- und Messfehler.

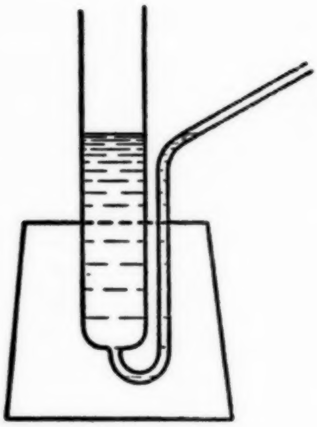


Fig. 1 Wägepipette.

Wägepipette. Ein Reagensglas wird ausgezogen, wie Fig. 1 es zeigt; der Kork wird so ausgebohrt, dass die Pipette leicht hineingestellt und herausgenommen werden kann, was die Reinigung nach Gebrauch erleichtert. — Das Öl tritt beim Neigen der Pipette aus; zählt man die abfallenden Tropfen, so hat man sofort einen ungefähren Anhalt für die angewandte Menge, so dass es leicht ist, stets angemessene Einwagen zu erhalten.

ZUSAMMENFASSUNG

KOH gelöst in einer Mischung von Glycol-monoäthyläther und Xylol ist ein ideales Reagens für die Bestimmung von Verseifungszahlen.

SUMMARY

KOH dissolved in a mixture of glycol-monoethylether and xylene is an ideal reagent for the determination of saponification numbers.

RÉSUMÉ

KOH, dissoute dans un mélange de xylène et d'éther monoéthylique du glycol est un réactif idéal pour la détermination des indices de saponification.

Eingegangen den 25. Mai 1950

A REVERSIBLE INDICATOR FOR USE IN TITRATIONS WITH POTASSIUM IODATE

by

R. BELCHER AND S. J. CLARK

Department of Chemistry, The University, Birmingham (England)

The customary method of detecting the end-point in the ANDREWS titration procedure using potassium iodate, consists of adding an organic solvent, such as carbon tetrachloride, to the solution being titrated and noting the disappearance of the purple colour caused by the iodine dissolved in the organic liquid. The titration is normally carried out in a narrow-necked bottle which is stoppered and shaken between each addition of the titrant, to ensure complete reaction between the potassium iodate in the aqueous layer and the iodine in the organic solvent.

More recently, G. F. SMITH AND C. S. WILCOX[1] have described a modified procedure in which the organic solvent is eliminated. The end-point is detected by adding as indicator a suitable dyestuff whose colour is irreversibly bleached at the end-point. The titration is not only more convenient to carry out than that originally recommended by ANDREWS, since it may be done in an open beaker, but trivalent antimony may be determined in the presence of tartrate which is not possible when the original procedure is used. SMITH AND WILCOX, using their modified procedure, determined the following substances satisfactorily: trivalent arsenic, trivalent antimony, ferrous iron, thallous thallium, thiosulphate, thiocyanate, sulphurous acid, hydrogen peroxide, hydrazine and phenylhydrazine.

Three dyestuffs were found suitable as indicators.

Dyestuff	*British Colour Index*
Naphthol Blue Black	246
Brilliant Ponceaux 5R	185
Amaranth	184

In all but one case, Amaranth was found to be the best indicator, the exception being in the titration of phenylhydrazine, where Brilliant Ponceaux proved more effective. In the titration of hydrazine, Brilliant Ponceaux and Amaranth were equally satisfactory.

We have carried out a large number of titrations of trivalent arsenic using this modified procedure and our results confirm the findings of SMITH AND WILCOX. In particular we find Amaranth superior to the other two indicators. Unfortuna-

References p. 582.

tely, indicator grades of these dyestuffs are not obtainable in Britain, but it may be of interest to note that a product termed Technical Amaranth (B.D.H. Ltd). is quite as effective as the indicator grade Amaranth.

Since it would be convenient to have at our disposal a reversible indicator for this titration, several substances which it was thought might be suitable have been examined. Only two were found to act reversibly, α-naphthoflavone and *p*-ethoxychrysoidine. The change with α-naphthoflavone, due to the formation of a complex with the free iodine, is not sufficiently sharp for it to be of service, but the change with *p*-ethoxychrysoidine (first used by SCHULEK AND ROZSA[2] as a bromometric indicator) is comparable with that of Amaranth. There is some destruction of the indicator, but it is possible to repeat the titration with certainty, twice after the first titration. In the second titration, the end-point is as sharp as the first. Just prior to the true end-point, the red colour of the indicator changes to a deep purple colour, then on the addition of one or two drops more of the titrant, the colour changes to orange at the end-point. With the sample of *p*-ethoxychrysoidine we used for these tests, an indicator blank, equivalent to 0.2 ml of 0.1*N* potassium iodate must be deducted from the titre obtained.

Some results are included in Table I.

TABLE I

THE TITRATION OF SODIUM ARSENITE WITH STANDARD POTASSIUM IODATE USING *p*-ETHOXYCHRYSOIDINE AS INDICATOR

0.1*N* As_2O_3 (ml)	0.1*N* KIO_3 (Mean of 6 titrations)
25.0	25.02
24.0 + 1.0*	25.00
23.0+1.0+1.0*	24.97
15.0	15.01
13.5+1.0+0.5*	15.02
10.0	10.00
9.0+1.0*	9.97
5.0	5.03
4.0+1.0*	5.02

* Further amounts of sodium arsenite added after first end-point.

EXPERIMENTAL

The procedure follows that of SMITH AND WILCOX exactly except that in place of 0.5 ml of 0.2 per cent Amaranth solution, 12 drops of a 0.1 per cent ethanolic solution of *p*-ethoxychrysoidine are used as indicator. As with Amaranth, the indicator is added near the endpoint of the titration as shown by the fading of the iodine colour.

Transfer a suitable aliquot of the solution containing trivalent arsenic to a

250 ml conical flask, add 35 ml of concentrated hydrochloric acid and dilute with water to give a total bulk of about 100 ml. Titrate with 0.1 *N* potassium iodate solution until the colour of the iodine liberated in the early stages of the reaction, begins to fade. Add 12 drops of *p*-ethoxychrysoidine indicator and continue the titration until the red colour of the indicator changes to a deep purple, similar in appearance to that of iodine dissolved in carbon tetrachloride. This change serves as a warning of the approach of the true end-point, which occurs one or two drops later. Shake well between each drop at this stage and continue the titration until the colour changes to orange. It is advisable to allow 10–20 sec between drops at this stage to avoid any risk of overshooting the end-point. On adding a slight excess of the arsenite solution (0.5 to 1.0 ml) the original red colour of the indicator re-develops after about 1 minute and the solution may then be re-titrated.

Our thanks are due to the G. F. Smith Chemical Company of America for gifts of Naphthol Blue Black, Brilliant Ponceaux 5R and Amaranth.

SUMMARY

In the titration method of ANDREWS using a standard solution of potassium iodate the end-point is usually detected by adding an immiscible organic solvent, and noting the disappearance of the purple colour due to dissolved iodine. More recently, SMITH AND WILCOX have modified the titration by discarding the organic solvent and have introduced certain organic dyestuffs as indicators which are irreversibly bleached at the endpoint. It has been found that *p*-ethoxychrysoidine may be used in place of the SMITH-WILCOX indicators, and it has the advantage that the change is reversible.

RÉSUMÉ

D'après la méthode volumétrique de ANDREWS, utilisant une solution d'iodate de potassium, on emploie comme indicateur un dissolvant organique non miscible à l'eau; on titre jusqu'à disparition de la coloration violette due à l'iode dissous dans le dissolvant. Récemment, SMITH ET WILCOX ont modifié ce dosage, en remplaçant le dissolvant organique par un colorant organique dont la décoloration au point d'équivalence est irréversible, d'autre part, la *p*-éthoxychrysoidine peut être utilisée à la place de ces indicateurs de SMITH-WILCOX, elle présente l'avantage d'un virage réversible.

ZUSAMMENFASSUNG

In der Titrationsmethode von ANDREWS wird eine Standard-Lösung von Kaliumjodat verwendet und der Endpunkt meist durch Zugabe eines organischen, mit Wasser nicht mischbaren Lösungsmittels bestimt; man titriert so lange bis die violette Farbe die vom gelösten Jod herrührt, verschwunden ist. In neuerer Zeit haben SMITH UND WILCOX das organische Lösungsmittel durch gewisse organische Farbstoffe ersetzt, welche als Indikator wirken, da sie irreversibel entfärbt werden, wenn die Titration beendet ist. Wir haben gefunden, dass an Stelle der SMITH-WILCOX-Indikatoren *p*-Äthoxychrysoidin verwendet werden kann; es bietet den Vorteil eines reversibelen Farbumschlags.

REFERENCES

[1] G. F. SMITH AND C. S. WILCOX, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 14 (1942) 49.
[2] E. SCHULEK AND P. ROZSA, *Z. anal. Chem.* 116 (1939) 185.

Received April 12th, 1950

ÜBER ANALYTISCHE ANWENDUNGEN VON KOMPLEXONEN

I. TITRATION VON CALCIUM UND MAGNESIUM; HÄRTEBESTIMMUNG IM WASSER

von

F. L. HAHN[**]

Escuela de Ciencias Químicas; Universidad Nacional Autónoma de México (México)

Seit Jahren finden Substanzen industrielle Verwendung, die Härtebildner in lösliche und sehr stabile Komplexe überführen, so dass die mit diesen Stoffen versetzten Wässer keine Niederschläge mit Seifen geben, die Töne von kalk- oder magnesiumempfindlichen Farbstoffen nicht verändern oder, allgemein, dort verwendet werden können, wo harte Wässer sonst stören. Die Wichtigkeit solcher Stoffe für textilchemische Betriebe liegt auf der Hand; das Bestreben, die analytische Bestimmung ihres Wirkungswertes zu sichern, und eine Anregung des Herrn Dr Georg Sándor (dem ich auch an dieser Stelle nochmals danke), man solle versuchen, das gefundene Verfahren umzukehren und es zur Härtebestimmung im Wasser zu verwenden, bilden den Ausgangspunkt der vorliegenden Arbeit.[*][1]

Ihrer chemischen Natur nach zerfallen die technisch verwendeten Kalk und Magnesium bindenden Stoffe in zwei Gruppen: erstens die Glühphosphate, wie Hexametaphosphat, Tetraphosphat usw. (Calgon, Polyphos, Tetraphos, um einige Handelsmarken zu nennen) und zweitens organische Nitrilo-polysäuren, wie die Nitrilo-triessigsäure (Trilon A) und die Ätylendiamin-tetraessigsäure (wie sie meist genannt wird) oder bis-Methylenimino-diessigsäure (wie sie vielleicht richtiger zu nennen wäre; Handelsnamen: Trilon B, Sequestrene, Versene). Die Polyphosphate haben den Nachteil, dass sie in wässriger Lösung ziemlich rasch hydrolysieren, wodurch die lösende Wirkung auf Kalk- und Magnesiaverbindungen verloren geht: die zweite Gruppe ist von diesem Nachteil frei aber wesentlich höher im Preis.

---

[*] Der Name „Komplexone" für eine Gruppe organischer, Kalk und Magnesium bindender Substanzen ist von G. Schwarzenbach vorgeschlagen worden; ich halte es für zweckmässig, ihn anzunehmen. — Schwarzenbach hat mit verschiedenen Mitarbeitern zahlreiche Glieder dieser Gruppe eingehend untersucht und schlägt auch Verfahren vor, die zur Härtebestimmung im Wasser brauchbar sind. Keins von ihnen ist jedoch so einfach und so sicher wie das im folgenden beschriebene, das ohne jede Kenntnis der Schwarzenbach'schen Arbeiten schon vor langem aufgefunden wurde. Aus Gründen beruflicher Bindung konnte ich die Ergebnisse nicht veröffentlichen. — Die Versuche wurden von Herrn Enrique Limón H. durchgeführt (Tesis aprobada por la Escuela de Ciencias Químicas).

[**] Adresse: Niza 64, México 6, D. F. (México).

Literatur S. 594.

Als ich vor etwa drei Jahren vor die Aufgabe gestellt wurde, Urteile über die relative Haltbarkeit, Wirksamkeit und Preiswürdigkeit derartiger Verbindungen abzugeben, fand ich in der mir zugänglichen Literatur kaum etwas über einfache und zuverlässige Prüfungsverfahren; das naheliegende und tatsächlich gelegentlich empfohlene Verfahren, eine Lösung von Hexametaphosphat mit Seife zu versetzen und auf Trübung zu titrieren (also unmittelbar die technisch verwertbare Wirksamkeit zu messen) ist völlig unzulänglich; die Kalkseife scheidet sich zunächst als Gel aus, und wann dieses eine Trübung hervorruft, die von der Transparenz einer wahren Lösung wahrnehmbar absticht, ist ganz unsicher. Selbst ein geübter Beobachter erhält bei wiederholten Titrationen weit schwankende Werte, und die Messungen verschiedener Beobachter sind überhaupt nicht vergleichbar.

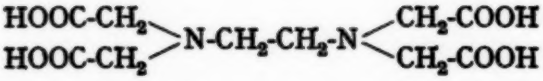
Wesentlich besser erkennbar und reproduzierbar ist die erste Trübung, wenn man mit einer Calciumlösung in die Lösung eines Glühphosphates ohne jeden Zusatz titriert; wenn das Komplexbildungsvermögen der Substanzlösung erschöpft ist, ruft ein Überschuss des Reagens Fällung hervor. Das Verfahren ist also der LIEBIG'schen Cyanid-Titration analog. Der Umschlag ist recht scharf, und die Werte sind für technische Vergleiche genügend reproduzierbar, aber es bleibt noch ein Übelstand: die Zerlegung der löslichen Komplexe durch den ersten Calciumüberschuss erfolgt nicht momentan; man muss also recht vorsichtig titrieren, da die erste, kaum wahrnehmbare Trübung sich bei einigem Stehen merklich verstärkt. Die Trübung tritt plötzlicher ein, wenn man der titrierten Lösung Oxalat zusetzt, ähnlich wie ja die Cyanidtitration durch Zusatz von Jodid in ammoniakalischer Lösung wesentlich schärfer wird.

Dieses Verfahren, Zusatz von Oxalat zur untersuchten Lösung und titrieren mit Calciumlösung bekannten Gehaltes, lässt sich auch zur Wirksamkeitsbestimmung der organischen Komplexone verwenden; setzt man dabei der alkalischen Lösung ein wenig Chinalizarin zu (1,2,5,8-Tetrahydroxy-anthrachinon), so schlägt sie im Augenblick der ersten, kaum wahrnehmbaren Trübung von rotviolett nach rein blau um, ein Farbwechsel der für Magnesiumsalze und, sonderbarerweise, Calciumoxalat charakteristisch ist; gewöhnliche Kalksalze reagieren nicht mit dem Farbstoff.[2] Glühphosphate kann man nicht mit Chinalizarin titrieren, da sie stets so viel Magnesium enthalten, dass die Lösung sofort blau wird.

Was nun das Problem der Härtebestimmung im Wasser mit Hilfe von Komplexonen betrifft, so war von vornherein klar, dass diese durch eine einfache Umkehrung der Trübungstitration nicht würde erreicht werden können; weder das Auftreten noch das Verschwinden einer Trübung können scharf genug sein, um so kleine Kalkmengen in so hoher Verdünnung mit genügender Genauigkeit zu bestimmen. Die Versuche, Magnesium unter Zusatz von Chinalizarin zu titrieren, hatten aber zu einer völlig unerwarteten Beobachtung einer auftretenden pH-Änderung geführt, und auf die pH-Änderungen, die beim Mischen von alkalischen Lösungen der bis-Methylenimino-diessigsäure mit Lösungen von Kalk- oder

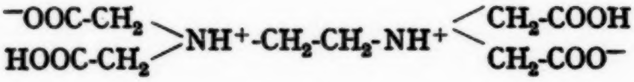
Magnesiumsalzen eintreten, lassen sich nun tatsächlich zahlreiche analytische Verfahren gründen, wie z.B. Bestimmung von Calcium, Magnesium, Barium und, da Bariumsulfat oder Calciumfluorid unwirksam sind, von Sulfat- oder Fluoridionen. Hier soll zunächst über die Härtebestimmung im Wasser berichtet werden.[*, 3]

Die Strukturformel der Reagenssäure (wie wir die bis-Methylenimino-diessigsäure kurz nennen wollen) ist



$$\begin{matrix}\mathrm{HOOC\text{-}CH_2}\\\mathrm{HOOC\text{-}CH_2}\end{matrix}>\mathrm{N\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}N}<\begin{matrix}\mathrm{CH_2\text{-}COOH}\\\mathrm{CH_2\text{-}COOH}\end{matrix}$$

und die sicher richtigere Formel als doppeltes Zwitterion



$$\begin{matrix}\mathrm{{}^-OOC\text{-}CH_2}\\\mathrm{HOOC\text{-}CH_2}\end{matrix}>\mathrm{NH^+\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}NH^+}<\begin{matrix}\mathrm{CH_2\text{-}COOH}\\\mathrm{CH_2\text{-}COO^-}\end{matrix}$$

Für die folgenden Betrachtungen sind diese Ionisations-Isomerie und die weitaus zahlreicheren, die bei den Ionen der Säure möglich sind, ohne jeden Belang; es genügt festzuhalten, dass in der elektroneutralen Säure vier abdissociierbare Protonen vorhanden sind und sie nebst ihren Ionen als

$$XH_4 \quad XH_3^- \quad XH_2^{-2} \quad XH^{-3} \quad \text{und } X^{-4}$$

zu formulieren.

SCHWARZENBACH hat bereits festgestellt, dass bei einer potentiometrischen Titration die dem quaternären, tertiären und sekundären Salz entsprechenden Äquivalentverhältnisse durch Wendepunkte erkennbar sind, nicht dagegen das primäre Salz; dass dagegen in Anwesenheit von Calcium oder Magnesium die Titrationskurve dem Verhalten einer ziemlich starken *einbasischen* Säure entspricht. Da diese Beobachtungen grundlegend sind für die zahlreichen Möglichkeiten der analytischen Anwendung und da sie in einigen Einzelheiten einer Ergänzung bedürfen, müssen wir hier etwas auf sie eingehen.

Da die Säure im Wasser nicht löslich ist, wird sie zunächst in etwas mehr als 4 Mol NaOH gelöst (X^{-4} + NaOH im Überschuss) und mit HCl zurücktitriert; setzt man der Anfangslösung dabei soviel KCl zu, dass sie in Cl^--Ionen äquivalent der zum zurücktitrieren verwendeten Salzsäure ist, so bleibt die Cl^--Ionen-Konzentration während der ganzen Titration konstant. Dies benutzt SCHWARZENBACH, um als Bezugselektrode ein halogenisiertes Silberblech in die Titrierlösung selber einzuführen, wodurch die Anwendung einer besonderen Halbzelle unnötig wird, sodass keine Diffusionspotentiale auftreten können; ich glaube der erste zu sein, der auf diese Möglichkeit hingewiesen hat[4], möchte aber nicht ohne

---

[*] Eine andere, inzwischen von SCHWARZENBACH erschlossene Möglichkeit besteht in Titrationen unter Anwendung von "Metallindikatoren"; es scheint mir sicher, dass ein vergleichendes Studium der Verfahren zu dem Ergebnis führen wird, dass jedes von ihnen in gewissen Fällen Vorzüge und in anderen Nachteile hat.

Literatur p. 594.

ausdrücklichen Beweis als sicher annehmen, dass in diesem Spezialfall, d.h. bei Anwesenheit so ausgesprochen komplexbildender Verbindungen, das Potential der Silberelektrode *ausschliesslich* durch die Konzentration an Cl^- bestimmt wird.*

Ich habe, um die Grundlagen für das gesuchte Analysenverfahren zu sichern, ganz ähnliche Versuche durchführen lassen, für die allerdings nur das Industrie-Modell des Beckmannschen pH-Meters zur Verfügung stand; die gemessenen pH-Werte sind daher bestenfalls auf 0.05 sicher (bei wiederholten Messungen und Mittelbildung etwas genauer), aber das genügt vollauf für den erstrebten Zweck, da die auftretenden, für die Analyse nutzbar gemachten pH-Änderungen sehr gross sind. — Dass die Glaselektrode trotz der Komplexbildner richtig anspricht, wurde durch Vergleichung von potentiometrischen und kolorimetrischen pH-Messungen in gewöhnlichen Puffern und Komplexonlösungen festgestellt.

Es war beobachtet, dass Zusatz von Calcium oder Magnesium zu einer alkalischen Lösung der Reagenssäure das pH absinken lässt, und die Problemstellung lautete: Bei welchem Sättigungsgrad der Reagenssäure hat der pH-Abfall sein Maximum ? Um dies zu prüfen, wurden rund 10 Millimol (mmol) der Reagenssäure mit einem geringen Überschuss über 40 mmol NaOH zu 200 ml gelöst, und von dieser Lösung wurden 50 ml (2.5 mmol) mit 0,2 *N* HCl zurücktitriert; weiteren 50 ml wurden 2.5 mmol Calciumchlorid zugesetzt, und diese Lösung wurde in der gleichen Weise zurücktitriert; die Kurven I und II der Fig. 1 zeigen die Ergebnisse der beiden Titrationen. An der Abscisse sind mit S_4, S_3 und S_2 die Punkte bezeichnet, die der Bildung des quaternären und sekundären Salzes entsprechen, dazwischen mit $P_4/_3$ und $P_3/_2$ die äquimolaren Puffergemische; C (oben) ist die an diesen Punkten herrschende Gesamtkonzentration an Reagenssaüre (ohne Rücksicht auf ihren Neutralisationsgrad); sie nimmt während der Titration durch die zugesetzte Titrierlösung etwas ab.

Aus Kurve I folgt: Die Ablösung des erstens Protons macht sich durch keinen Wendepunkt in der Potentialkurve bemerkbar, ähnlich wie man z.B. Citronensäure nicht auf die Bildung des primären Salzes titrieren kann; das primäre Salz, XH_3^- benimmt sich wie eine dreibasische Säure, die in der ersten Valenz merklich schwächer ist als Phosphorsäure, in der zweiten etwas stärker und in der dritten merklich stärker als diese; demzufolge sind der erste und der zweite Wendepunkt (von der sauren Seite aus gerechnet) gut zu erfassen, der dritte nur schwer. Bei der Phosphorsäure kann der dritte Salzpunkt bekanntlich überhaupt nur unter ganz besonderen Bedingungen beobachtet werden.** Das sekundäre

---

* Eine Prüfung wäre möglich, wenn die "scheinbaren" (siehe Fussnote 587) Dissoziationskonstanten der Säure einmal aus den gemessenen pH-*Werten* errechnet werden (wie dies SCHWARZENBACH getan hat), anderseits aber aus den pH-*Änderungen* an den Wendepunkten; bei genügend kleinen Reagenszusätzen werden bei diesem zweiten Verfahren alle Faktoren ausgeschaltet, die das erste stören, weil sie innerhalb des Messbereiches konstant bleiben und daher aus den Differenzen herausfallen.[5]

** Die Bestimmung wurde lange Zeit für unmöglich gehalten, ist es aber nicht.[6]

Literatur S. 594.

Salz reagiert daher etwas weniger sauer als das primäre Phosphat, das tertiäre und quaternäre sind weniger alkalisch als das sekundäre und tertiäre Phosphat, aber immerhin das erste schwach und das zweite kräftig alkalisch durch die Hydrolysenprozesse.*

$$X^{-4} + 2\,H_2O = XH^{-3} + OH^- + H_2O = XH_2^{-2} + 2\,OH^-$$

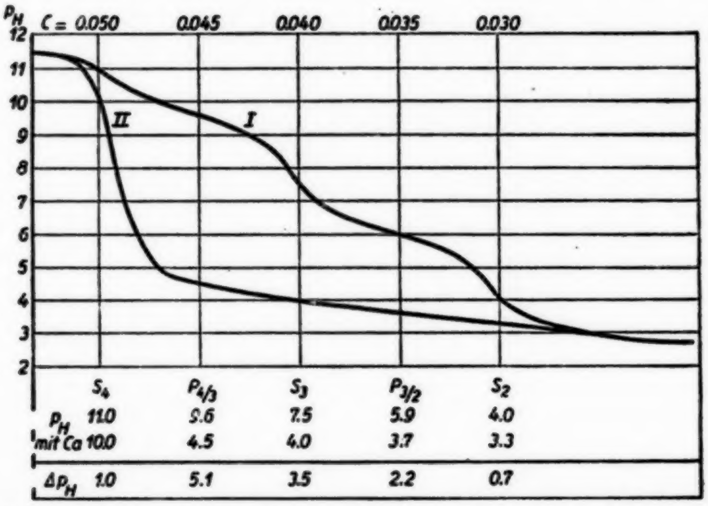


Fig. 1 I. Rücktitration einer alkalischen Lösung der bis-Methylenimino-diessigsäure mit HCl. — Die Wendepunkte, auf der Abscisse, unten, mit S bezeichnet, entsprechen der Bildung des quaternären, tertiären und sekundären Salzes, dazwischen sind die Punkte der äquimolaren Puffer angezeigt; oben sind die Gesamtkonzentrationen der Salze an den bezeichneten Punkten angegeben.

II. Titration einer identischen Lösung, die aber ausserdem 1 Mol $CaCl_2$ auf 1 Mol der untersuchten Säure enthielt.

Die zugehörigen Ordinatenwerte, pH, findet man unter den bezeichneten Punkten angegeben, ebenso die Ordinatendifferenzen zwischen den Kurven, ΔpH. Diese entsprechen den pH-Änderungen, die eintreten müssen, wenn man irgend einem Gemisch der Kurve I eine äquivalente Menge Calciumsalz zusetzt; die pH-Senkung ist gross, über 5 Einheiten, in guten Puffergemischen aus quaternärem und tertiärem Salz; beim reinen tertiären Salz beträgt sie nur 0.7 und beim quaternären Salz nur 0.2 der maximalen Änderung. Will man analytische Verfahren auf die Ausnützung des "pH-Effektes" gründen, so wird man deshalb die Pufferlösungen den reinen Salzen vorzuziehen haben.

Bei Gegenwart von Calcium (Kurve II) wird das quartäre Ion in einen sehr beständigen Komplex $[XCa]^{-2}$ übergeführt, so dass das Ion $[XCa]H^-$ einer ziemlich starken einbasischen Säure entspricht. Diese Erscheinung ist nicht ohne bekannte Analogie: Citronensäure ist in der dritten Dissoziationsstufe eine Zehnerpotenz schwächer als Essigsäure (pK = 5.7 gegen 4.7); setzt man aber Calciumchlorid in kräftigem Überschuss zu (etwa 10 Mol auf 1 Mol Säure), so wird sie so stark, dass sie gegen Methylrot titriert werden kann; nur das Ausmass der Veränderung ist hier unvergleichlich grösser.

---

* Eine "Puffermischung" 0.5 molar an tertiärem und an quaternärem Salz der Reagenssäure hat ein pH von 8.85; verdünnt man die Lösung, so dass sie 10^{-3} molar an jedem der Salze ist, so *steigt* das pH auf 10.5. — Diese jeder Regel spottende Erscheinung erklärt sich durch das Vorhandensein von Autokomplexen in den konzentrierteren Lösungen der Natriumsalze; alle Dissociationskonstanten, die aus pH-Messungen in den Lösungen der Salze berechnet werden, sind also "scheinbare" Konstanten, die nur für die Konzentration der Messung gelten.

Literatur S. 594.

SCHWARZENBACH nutzt diese Erscheinungen wie folgt zur Bestimmung von Calcium und Magnesium aus: Zu der Analysenlösung gibt man das sekundäre Salz in unbekannten Überschuss und titriert die dadurch im Gleichgewicht frei werdende Säure mit NaOH; es kann nur Calcium bestimmt werden, Magnesium nicht; ist dieses aber zugegen, so ist auch die Calciumbestimmung nicht möglich. Das Verfahren ist also zur Härtebestimmung im Wasser nicht brauchbar. — Oder aber, das zu titrierende Wasser wird mit NaOH zunächst auf pH = 8.5 titriert, ein Überschuss an tertiärem Salz zugesetzt und die saurer gewordene Lösung wieder auf das Anfangs pH zurücktitriert; so können Calcium und Magnesium einzeln oder als Summe bestimmt werden. Der Blindverbrauch an Lauge (Reagens + destilliertes Wasser) muss ermittelt und abgezogen werden. Man titriert hierbei also auf einen recht flachen Wendepunkt und verwendet ein Reagens, das tertiäre Salz, das, wie SCHWARZENBACH selber hervorhebt, nicht in völlig reinem Zustand, ohne kleinsten Überschuss an freier Säure oder Alkali zugänglich ist.

Titriert man dagegen mit einer stark alkalischen "Mischlösung" (aus quaternärem und tertiärem Salz) in eine neutrale oder schwach alkalische Lösung von Calcium oder Magnesium, so hat man folgende Erscheinungen zu erwarten. Die ersten Zusätze an Pufferlösung finden einen grossen Überschuss an Erdalkalisalz vor, die Konstante der pufferbildenden Säure wird enorm vergrössert, und das Gemisch zweier alkalischer Lösungen nimmt stark saure Reaktion an. Diese bleibt bis zum Äquivalenzpunkt erhalten; dann kommt ein Überschuss des stark alkalischen Reagens in die titrierte Lösung, und diese muss somit nach deutlich alkalisch umschlagen. — Soweit war der Verlauf theoretisch vorauszusehen; nur durch Versuche war dagegen die Frage zu entscheiden, welche der möglichen Mischlösungen den grössten und steilsten pH-Anstieg am Endpunkt geben würde. Für die Steilheit der pH-Änderung ist eine Erscheinung ausserordentlich günstig die, soweit mir bekannt, ohne jedes Analogon ist: vom pH einer Pufferlösung erwarten wir, dass es beim Verdünnen praktisch konstant bleibt, in unsern Mischlösungen aber steigt es zwischen 1/10 und 1/100 molar um 0.5 bis 0.6 Einheiten an. Dieser völlig regelwidrige Effekt erklärt sich dadurch, dass in den konzentrierteren Lösungen Autokomplexe des Natriumsalzes vorhanden sind, deren Bildung die Konzentration der quaternären Ionen stark vermindert; aus der beobachteten Funktion pH-Änderung gegen Konzentration lässt sich die Konzentrationsverminderung der quaternären Ionen und die Zerfallskonstante des Komplexsalzes errechnen.

Um die für die Titration günstigste Mischlösung zu ermitteln, wurde wie folgt verfahren: Die Reagenssäure wurde mit Natronlauge zu einer nahezu

Literatur S. 594.

0.05 molaren Lösung vom pH = 10 gelöst; 50 ml dieser Lösung wurden durch weiteren, vorsichtigen Zusatz von Natronlauge auf pH = 10.2, 10 3, 10.4, 10.6, 10.8 und 11.0 gebracht, auf 100 ml aufgefüllt. Mit diesen Lösungen wurden 0.2 mMol Ca in 100 ml Wasser titriert; die Ergebnisse sind in Figur 2 wiedergegeben.

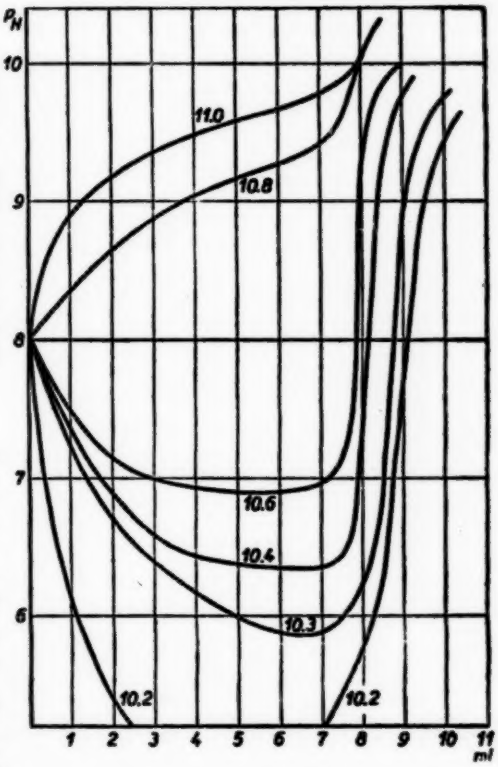


Fig. 2
Titrationen jeweils gleicher Mengen an Calciumchlorid, (0.2 mmol in 100 ml Wasser) vorher auf pH = 8 gestellt (entspricht der "Neutralisierung" eines natürlichen Wassers, das analysiert werden soll) mit wechselnden Gemischen des quaternären und tertiären Salzes der Reagenssäure, gekennzeichnet durch ihren an den Kurven angegebenen pH-Wert. Das zugehörige Mischungsverhältnis kann aus Figur 1 entnommen werde; pH = 10.3 entspricht etwa 10 Teilen quaternären auf 1 Teil tertiären Salzes.

In den Lösungen, deren pH 10.6 oder kleiner ist, tritt ein starker Abfall des pH ein; er geht bei der nicht mehr voll gezeichneten Kurve 10.2 bis unter pH = 5, mit einem Reagens vom pH = 9.8 bis unter 3. Aber auch die stark alkalischen Reagentien, bei denen dies aus dem Kurvenzug nicht so augenfällig ersichtlich ist, geben eine starke Depression des pH. Eine Pufferlösung vom pH = 11.0 oder 10.8 sollte, wenn man sie mit einer ungepufferten Lösung vom pH = 8 auf das hundertfache verdünnt, ganz in der Nähe des Anfangs-pH bleiben; hier geht die Reaktion auf 8.75 bzw. 8.25 zurück. Selbst eine nicht gepufferte 0.001 *N* NaOH-Lösung, die ja ebenfalls ein pH = 11 hat, müsste bei diesem Verdünnen noch über 9 bzw. 8.8 bleiben.

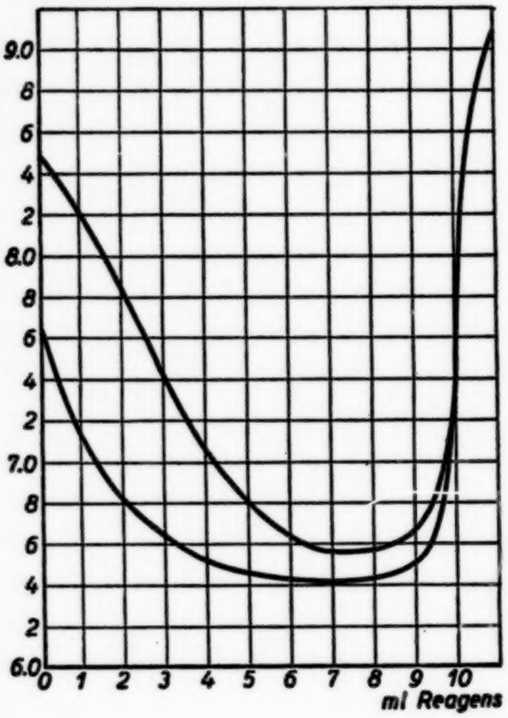
Für die hervorragende analytische Verwendbarkeit dieser Erscheinungen spricht, dass in der Kurve des Reagens von pH = 10.4 die pH-Änderung zwischen den Werten 7 und 9 praktisch geradlinig ist und dass, bei einem Volumen von 100 ml titrierter Lösung, 0.01 mmol genügen um diese pH-Änderung von ganzen 2 Einheiten hervorzubringen; der Endpunkt muss also mit jedem gegen pH = 8 umschlagenden Indikator scharf zu erkennen sein, und er ist es tatsächlich; α-Naphtholphthalein ist gut geeignet, ebenso Gemische von Bromthymolblau mit Phenolrot, Kresolrot oder Phenolphthalein; diese Gemische haben den Vorzug, dass der Farbwechsel des Bromthymolblau von gelb nach blau auf den herannahenden Endpunkt aufmerksam macht, der dann mit dem Umschlag von blau

Literatur S. 594.

nach violett eintritt. Weniger alkalische Reagenslösungen geben zwar am Endpunkt noch grössere pH-Änderungen aber weniger steile; da eine Änderung von 2 Einheiten mehr als ausreichend ist, haben sie für das Titrieren keine Vorteile, wohl aber bei einem anderen Verfahren, bei dem eine gegebene Menge Wasser mit einer bestimmten Reagensmenge versetzt und die dabei eintretende pH-Änderung als Mass der Härte benutzt wird. — Die ausserordentliche pH-Änderung, die durch kleinste Erdalkalimengen hervorgerufen wird, kann dazu führen, dass eine frisch bereitete und auf ein bestimmtes pH gestellte Lösung im Aufbewahren ein merklich niedrigeres pH annimmt, weil sie Spuren von Ca oder Mg aus dem Glas löst; der Charakter der Kurve am Endpunkt wird aber dadurch nicht verändert, denn er hängt ja von dem Mischungsverhältnis an quaternärem und tertiärem Salz in der ursprünglichen Lösung ab.

Fig. 3

100 ml einer Calciumchloridlösung von 20 Grad franz. Härte (0.2 mmol = 20 mg $CaCO_3$ in 100 ml), mit einer Reagenslösung titriert, die auf genau 0.5 ml je Härtegrad gestellt war. Die beiden Kurven zeigen, dass eine ungenaue "Neutralisierung" eines Wassers vor der Härtebestimmung den Reagensverbrauch in der Titration nicht beeinflusst.



Für die praktische Nützlichkeit des hiermit begründeten Titrierverfahrens blieb somit nur noch eine Frage zu beantworten: Wie genau muss die Substanzlösung vor der Titration "neutralisiert" oder besser auf das Endpunkts-pH von 8 eingestellt werden, damit nicht etwa durch einen anfänglich vorhandenen Säure- oder Alkaliüberschuss das in der Titration verbrauchte Reagensvolumen verändert wird? Nach dem oben gesagten war anzunehmen, dass die Titration gegen anfängliche Neutralisationsfehler unempfindlich sein sollte, und diese Annahme hat der Versuch bestätigt; Figur 3 gibt zwei Titrationskurven die mit absichtlich mangelhaft vorbereiteten Substanzlösungen aufgenommen wurden, die eine von pH = 7.8, die andere von pH = 8.5, also Abweichungen die sich bei Anwendung der genannten Indikatoren mühelos werden vermeiden lassen (**Kolthoff**: "Im allgemeinen darf mit einer Genauigkeit von 0.2 im pH gerechnet werden"). Wie zu erwarten fallen die Kurven im Anfang auseinander, decken sich aber völlig am Endpunkt.

Und für die Anwendung des Verfahrens speziell zur Härtebestimmung war

Literatur S. 594.

noch festzustellen, ob äquivalente Mengen Ca und Mg identische Mengen Reagens verbrauchen; auch dies ist der Fall. Es ist somit ein Verfahren gefunden, das allen bekannten an Einfachheit und Sicherheit weit überlegen ist: Man säuert das zu analysierende Wasser an (Bestimmung des Karbonatgehaltes, also der temporären Härte), kocht die Kohlensäure weg und titriert mit möglichst kohlensäurearmer Natronlauge auf pH = 8 (da man ja bei sinngemässem Arbeiten hierfür nur wenige Tropfen Lauge braucht, macht ein kleiner Karbonatgehalt den Umschlag weder unscharf noch verschiebt er ihn; es ist also durchaus nicht nötig eine absolut CO_2-freie Lauge zu verwenden). Dann titriert man mit der Reagenslösung, wobei zunächst saure Reaktion auftritt, bis die Lösung wieder auf pH = 8 ansteigt. Eine zweckmässige Konzentration der anzuwendenden Reagenslösung ist ca. 0.027 molar; die Lösung wird so gestellt (gegen eine bekannte Ca-Lösung), dass 10 ml Reagens 0.2 mmol Ca entsprechen; dann bedeutet bei Anwendung von 100 ml zu analysierenden Wassers 0.5 ml Reagens einen Grad französischer Härte. Die Bestimmung wird gut auf einen halben Grad genau.

VERSUCHE

Lösungen. Eine angenähert 0.1 molare Lösung von Calciumchlorid wurde durch Lösen von Calciumcarbonat in einem geringen Überschuss an Salzsäure, Eindampfen auf dem Wasserbad und Auffüllen zum Liter hergestellt; der genaue Gehalt wurde durch Eindampfen von 10 ml mit überschüssiger Schwefelsäure und Abrauchen ermittelt. 10 ml = 0.0982 mmol.

Magnesiumsulfat: 10 ml der Lösung des kristallisierten Salzes wurden zur Trockne gedunstet, entwässert und der Rückstand gewogen; zur Kontrolle wurde er noch mit einer geringen Menge konz. Schwefelsäure abgeraucht, ohne dass eine Gewichtsveränderung eintrat. 10 ml = 0.1082 mmol.

Titrationen: In den ersten beiden Serien wurde nachgewiesen, dass sowohl für Calcium wie für Magnesium die Äquivalenz zwischen vorhandenem Salz und Reagensverbrauch bei wechselnder Verdünnung gewahrt bleibt; es wurden 0.5 bis 3 ml der zehntelmolaren Lösungen auf 100 ml verdünnt, entsprechend 100 ml eines Wassers von 5—30 Grad französischer Härte; diese Lösungen wurden mit NaOH bis zum Indikatorumschlag versetzt und dann mit dem Reagens über sauer wieder zum Umschlag ins alkalische titriert.

Indikatoren. Es ist angenehm, einen Indikator zu verwenden, der bei der Annäherung an den Endpunkt seinen Ton merklich ändert und dann im Endpunkt scharf umschlägt; man kann auf diese Weise sehr rasch titrieren. Bei der Verwendung von Bromthymolblau wird die Annäherung durch den Übergang gelb — grün — blau erkenntlich; ist ausserdem Phenolrot vorhanden, so entspricht der Umschlag dem Übergang in violettrot, bei Verwendung von Phenolphthalein, dem Übergang von rein blau in blauviolett.

Auf mmol Ca	Reagens ml	10 mmol = ml	Auf mmol Mg	Reagens ml	10 mmol = ml
0.0491	3.2	6.52	0.0541	3.5	6.52
0.0491	3.2	6.52	0.0541	3.6	6.66
0.0892	6.4	6.52	0.1082	7.2	6.66
0.1964	12.7	6.46	0.2164	14.0	6.47
0.2946	18.9	6.42			

Literatur S. 594.

In einer dritten Serie wurden bei ungefähr gleich bleibender Gesamthärte steigende Mengen Calcium und abnehmende Mengen Magnesium angewandt:

mmol Ca	mmol Mg	Summe	Reagens ml	10 mmol = ml
0.0491	0.2705	0.3196	21.20	6.60
0.0982	0.2164	0.3146	20.65	6.57
0.1473	0.1623	0.3096	20.20	6.53
0.1964	0.1082	0.3046	19.95	6.55
0.2455	0.0541	0.2996	19.60	6.56

Summiert man alle angewandten Mengen Calcium und Magnesium und alle verbrauchten Volumina Reagens, so findet man:

26.682 Millimol = 174.3 ml Reagens

10 Millimol = 6.532 ml Reagens, oder

1 ml Reagens = 1.53 mmol Ca + Mg = 1.53 Grad franz. Härte, wenn 100 ml Wasser titriert werden. Die grösste beobachtete Abweichung vom Mittelwert beträgt 2%; das bedeutet, es wäre statt einer vorhandenen Härte von 10 Grad eine solche von 10.2 Grad gemessen worden. — Unabhängige Doppelbestimmungen in praktischen Wasseranalysen, meist von verschiedenen Beobachtern ausgeführt und in einem technischen Laboratorium in dem rasches Arbeiten erforderlich ist, differierten nie mehr als 0.5 Grad; die Härte der untersuchten Wasser variierte zwischen 5 und 40 Grad.

Für die Bestimmung kleinster Calcium- oder Magnesiummengen dürfte das gleiche Prinzip in etwas veränderter Ausführungsform noch vorteilhafter sein:

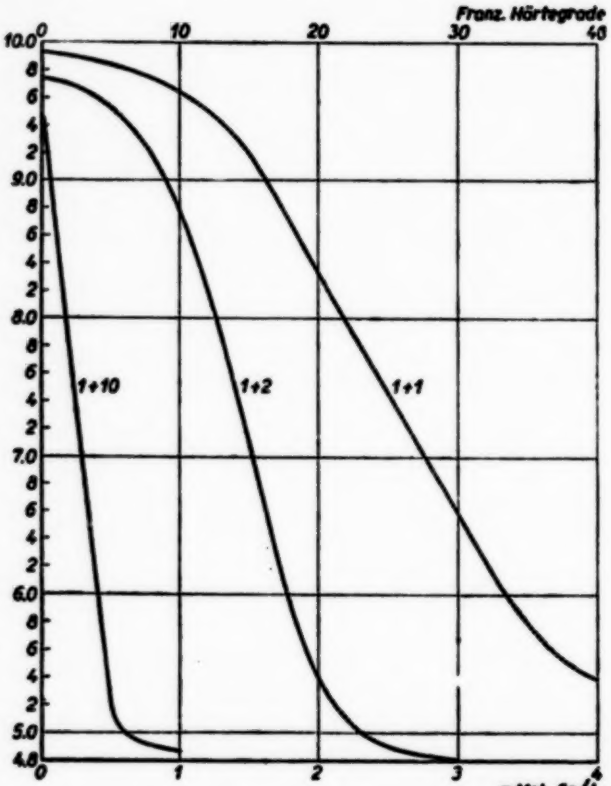


Fig. 4

Die Kurven geben die pH-Werte, die gemessen werden, wenn man 1 Volumen Reagens mit 1, 2 oder 10 Volumina einer Calciumchloridlösung von der angegebenen Konzentration mischt. (1 Millimol Ca je Liter entspricht 100 mg $CaCO_3$/Liter oder 10 Graden franz. Härte). Man sieht, dass das Mischungsverhältnis 1 + 1 geeignet ist, Härten von 15 bis 40 Grad zu schätzen; das gleiche gilt für das Verhältnis 1+2 und Härten von 10 bis 20 Grad; mischt man 10 Teile Wasser mit 1 Teil Reagens, so bekommt man zwischen 0 und 5 Grad Härte eine ausserordentlich starke und völlig geradlinige pH-Änderung.

Literatur S. 594.

man mischt die Substanz mit bestimmten Mengen einer verdünnteren Reagenslösung und misst das auftretende pH. Figur 4 zeigt die pH-Werte die beim Mischen von 1 Teil eines fünffach verdünnten Reagens mit 1, 2 und 10 Teilen Calciumchloridlösung wechselnder Konzentration, von 0 bis 4 mmol/l, gemessen wurden. — Im Gegensatz zur Titration wird natürlich das Ergebnis durch merkliche Mengen Säure oder Alkali in der Substanzlösung stark beeinflusst; die nötige Neutralisation lässt sich anscheinend am einfachsten dadurch erreichen, dass man die sehr kleine für die Messung erforderliche Wassermenge mit etwas überschüssiger Salzsäure auf dem Wasserbad abdunstet; über Einzelheiten soll später berichtet werden. Werden die pH-Werte nur auf 0.2 genau gemessen, so sind 50 mg $CaCO_3$/l = (5° fr. Härte) mit einem maximalen Fehler von 0.2° zu messen.

ZUSAMMENFASSUNG

Calcium und Magnesium, jedes für sich oder in Gemischen, können alkalimetrisch mit einer Reagenslösung titriert werden, die ein Gemisch aus dem quaternären und tertiären Salz der bis-Methylenimino-diessigsäure enthält.

Beim Arbeiten mit Indikatoren bleiben die Fehler, wenn 100 ml Wasser titriert werden, unter einem halben Grad franz. Härte (5 mg $CaCO_3$/Liter), bei potentiometrischen Titrierungen lässt sich eine Genauigkeit von 0.1 Grad erreichen.

Noch kleinere Mengen Calcium oder Magnesium lassen sich bestimmen, indem man die zu analysierende Lösung in bestimmtem Verhältnis mit dem Reagens mischt und das auftretende pH bestimmt.

SUMMARY

Calcium and magnesium, alone or in admixture, may be titrated alkalimetrically by means of solutions containing a mixture of the quaternary and tertiary salts of the ethylene bis(iminodiacetic acid).

If indicators are used the error for a tritration of 100 ml of water will be less than 0.5 degrees of French hardness (5 mg $CaCO_3$/litre); in potentiometric titrations a precision of 0.1 degrees may be obtained.

Even smaller quantities of calcium or magnesium can be estimated if the water and the reagent are mixed in given proportions and the pH of the mixture is measured.

RÉSUMÉ

On peut doser le calcium, ou le magnésium, ou les deux ensemble, en utilisant comme réactif un mélange des sels quaternaires et tertiaires de l'acide bis-méthylénimino-diacétique.

Si l'on emploie des indicateurs dans ces titrations, les erreurs sont inférieures à 0.5 degrés de dureté française (5 mg $CaCO_3$/litre) pour 100 ml d'eau; par titration potentiométrique on peut obtenir une précision de 0.1 degré.

Des quantités plus petites de calcium ou de magnésium peuvent être dosées en ajoutant le réactif à l'eau à analyser dans des proportions données et en déterminant le pH du mélange.

RESUMEN

Tanto el calcio como el magnesio, cada uno de ellos o mezclas de ambos, pueden titularse usando como reactivo una solución que contiene una mezcla de las sales cuaternaria y tertiaria del acido bis-metilenimino-diacético.

Literatur S. 594.

Trabajando con indicadores y si se titula 100 ml del agua, los errores no llegan a medio grado de dureza francesa (5 mg $CaCO_3$/litro); en titulaciones potenciometricas se consigue una precisión de 0.1 grado.

Menores cantidades todavía de calcio o magnesio pueden determinarse mezclando la solución problema y el reactivo en proporciones determinadas y midiendo el pH que se establece.

LITERATUR

[1] G. Schwarzenbach *et al.*, *Helv. Chim. Acta*, 29 (1946) 811.
[2] F. L. Hahn, *Ber.*, 65 (1932) 207.
[3] G. Schwarzenbach, *Helv. Chim. Acta*, 32 (1949) 1314.
[4] F. L. Hahn, *Z. Elektrochem.*, 38 (1932) 136, siehe auch: G. Bates, Gerda L. Siegel und S. F. Acree, *J. Research Natl Bur. Standards*, 30 (1943) 347.
[5] F. L. Hahn und R. Klockmann, Z. *Phys. Chem.*, A 146 (1930) 373; A 157 (1931) 206, 209.
[6] *idem, ibid.*, A 151 (1930) 80.

Eingegangen den 22. März 1950

STUDIES IN THE ANALYTICAL CHEMISTRY OF SODIUM

IV. THE ALKALIMETRIC DETERMINATION OF SODIUM AFTER PRECIPITATION AS SODIUM ZINC URANYL ACETATE

by

R. BELCHER AND A. J. NUTTEN

Department of Chemistry, The University, Birmingham (England)

In the original method of BARBER AND KOLTHOFF[1] for the determination of sodium as sodium zinc uranyl acetate, the determination is completed gravimetrically. Several procedures for completing the determination titrimetrically have since been advanced, based on the following reactions:

1. Reduction of the uranyl ion with subsequent oxidimetric titration[2].
2. Iodometric titration of the zinc ion[3].
3. Alkalimetric titration after distillation of the acetate ion[4].
4. Alkalimetric titration of the triple salt[5].

Most of the work described in the literature concerns itself with procedures based on the first of the above reactions, the main differences being the method used for reducing the uranyl ion and that used in the subsequent titration.

There is little to choose between the gravimetric and the various titrimetric methods as regards speed or accuracy, but, when certain foreign ions are present, the titrimetric method may be preferred to avoid preliminary separations prior to the precipitation of the triple salt.

One of the most important applications of the triple acetate method for the determination of sodium is in the analysis of silicates after opening out the sample by the LAWRENCE SMITH fusion method. The final solution will contain large amounts of calcium, and it is not certain from the work published hitherto, to what extent this ion interferes in the gravimetric determination. MILLER AND TRAVES[6], the first investigators to apply the triple acetate method to the determination of sodium in silicates, stated that co-precipitation occurred and caused high results, hence it was necessary to reprecipitate to overcome the interference. WIGGINS AND WOOD[7], on the other hand, stated that calcium caused a slight negative error. HASLAM AND BEELEY[8], who also used the triple acetate method for the determination of sodium in silicates, mentioned no interference at all. In view of those conflicting statements, it would seem preferable to complete the determination titrimetrically whenever the triple salt is precipitated in the presence of calcium.

Amongst the titrimetric methods available, the most attractive as regards simplicity appeared to be those based on alkalimetric titration of the triple salt. Here again, however, there was conflicting evidence; in this case as regards the number of equivalents involved in the reaction. The first alkalimetric method was advanced by Dobbins and Byrd[5] who stated that one molecule of the triple salt was equivalent to ten molecules of sodium hydroxide. Later, Weinbach[9], who appeared to be unaware of the earlier work of Dobbins and Byrd, stated that one molecule of triple salt was equivalent to eight molecules of sodium hydroxide. Finally, Morton[10], who also did not mention the work of Dobbins and Byrd, claimed that one molecule of the triple salt was equivalent to nine molecules of sodium hydroxide. Morton also examined Weinbach's procedure, and found that the end-points were transient and dependent on the temperature. The difference in the equivalents was due to the conditions of the titration; in Weinbach's method, dilute solutions of the triple salt were used, whereas Morton used much stronger solutions. Morton found that under Weinbach's conditions the equivalent corresponded approximately to eight molecules of sodium hydroxide.

Although Morton's explanation of the different equivalents is supported by his experimental findings, further studies of the method were considered necessary before it could be adopted for general use. The maximum amount of sodium Morton determined was of the order of 1 mg, hence it was considered necessary to establish whether or not the equivalents held for much larger amounts. It was also considered necessary to find at what dilution the relationships began to change.

The reaction according to Weinbach is as follows:

$$\mathrm{NaZn(UO_2)_3(CH_3COO)_9.6H_2O + 8NaOH =}$$
$$\mathrm{3UO_2(OH)_2 + Zn(OH)_2 + 9CH_3COONa + 6H_2O}$$

whereas that according to Morton is:

$$\mathrm{NaZn(UO_2)_3(CH_3COO)_9.6H_2O + 9\,NaOH =}$$
$$\mathrm{2UO_2(OH)_2 + Zn(OH)_2 + 9CH_3COONa + NaHUO_4 + 7H_2O}$$

EXPERIMENTAL

I. Extension of Morton's Method to the Range 1-20 mg Sodium

(a) Using Phenolphthalein and a Mixed Indicator

Titrations of suitable amounts of the triple salt under the conditions specified by Morton confirmed his findings. The end-points were sharp and the results were in excellent agreement with theory. When amounts in excess of 1 mg of sodium were titrated, however, the end-points became more difficult to observe due to adsorption of the indicator on the precipitate formed during the titration. As the amount of sodium was increased the end-point became less sharp. Up to 4 mg of sodium could be titrated satisfactorily, but above this amount the end-point could not be judged with certainty.

By using a mixed indicator of phenolphthalein and bromothymol blue, good end-points were obtained up to 8 mg of sodium. Satisfactory results were actually obtained up to 12 mg of sodium, but the end-points were not so sharp, and could only be detected after some practice. The results are included in Tables I and II.

TABLE I

ALKALIMETRIC TITRATION OF TRIPLE SALT USING PHENOLPHTHALEIN AS INDICATOR

Na present mg	H_2O ml	Phenolphthalein drops	NaOH	Na found mg
2	5	1	0.1*N*	1.98
2	5	2	0.1*N*	1.98
3	5	1	0.1*N*	2.96
3	5	2	0.1*N*	2.98
4	6	1	0.1*N*	3.94
4	6	2	0.1*N*	3.95
5	6	2	0.1*N*	4.88*
5	6	1	0.2*N*	4.92*
5	6	2	0.2*N*	4.96*
6	6	2	0.2*N*	5.88*

* End point indefinite.

TABLE II

ALKALIMETRIC TITRATION OF TRIPLE SALT USING PHENOLPHTHALEIN AND BROMOTHYMOL BLUE AS MIXED INDICATOR

Na present mg	H_2O ml	Phenol-phthalein drops	Bromothymol Blue drops	NaOH	Na found mg
2	5	1	1	0.1*N*	1.96
2	5	1	2	0.1*N*	1.97
2	5	2	2	0.1*N*	1.98
3	5	1	1	0.1*N*	2.93*
3	5	1	2	0.1*N*	2.95
3	5	2	2	0.1*N*	2.93
4	6	1	1	0.1*N*	3.93*
4	6	1	2	0.1*N*	3.91
4	6	2	2	0.1*N*	3.90
5	8	2	2	0.1*N*	4.90
8	10	2	3	0.1*N*	7.82*
8	10	2	2	0.2*N*	7.92*
8	10	2	3	0.2*N*	7.90
10	12	2	3	0.2*N*	9.85

* End point indefinite.

References p. 601.

(b) Using a Potentiometric Method

Since it was impossible to detect the end-point satisfactorily when amounts of triple salt corresponding to more than 10-12 mg of sodium were titrated, a potentiometric method was used to determine the end-point. (The potentiometer used in these experiments was a Cambridge Electrotitration Unit. The electrodes employed were the Antimony and Silver-Silver Chloride Reference Cell. The triple salt solutions were titrated to an end-point of pH 8.5.)

Amounts of triple salt corresponding to 2-20 mg of sodium were titrated satisfactorily. It was considered unnecessary to examine amounts of sodium above 20 mg. It may be concluded from these results that the relationships advanced by MORTON extend at least up to 20 mg of sodium, providing that suitable concentration of the triple salt is maintained. The results are included in Table III.

TABLE III

POTENTIOMETRIC TITRATION OF TRIPLE SALT

Na present mg	H_2O ml	NaOH (ml) *N*/10	Na found mg
2	5	7.65	1.98
2	5	7.68	1.99
4	5	15.35	3.98
4	5	15.30	3.96
4	5	15.35	3.98
8	10	30.75	7.96
8	10	30.70	7.95
16	20	61.5	15.93
20	25	76.82	19.90
		N/5	
8	10	15.40	7.98
16	10	30.8	15.92
20	25	38.44	19.91
		N/2	
10	15	7.69	9.96
10	15	7.72	9.99
16	20	12.30	15.93
20	25	15.40	19.94

II. Effect of Dilution on the Relationships

(i) Amounts of triple salt corresponding to 4 mg of sodium were dissolved in varying amounts of water and the solution titrated potentiometrically with *N*/10 sodium hydroxide. Results (Table IV) showed that the MORTON relationship held even at a dilution of 250 ml.

References p. 601.

TABLE IV

POTENTIOMETRIC TITRATION OF TRIPLE SALT. DILUTION EFFECTS

Na present mg	H_2O ml	*N* 10 NaOH ml	Na found mg
4	25	15.35	3.98
4	50	15.40	3.99
4	100	15.42	3.99
4	150	15.52	4.02
4	200	15.40	3.99
4	250	15.40	3.99

(ii) Decreasing amounts of triple salt were then dissolved in 250 ml of water and the solution titrated potentiometrically with either phenolphthalein or a mixed phenolphthalein-bromothymol blue indicator present. With increasing dilution the MORTON relationship tended to break down and a relationship approaching that postulated by WEINBACH was obtained. Good end-points were obtained using the mixed indicator (8 drops phenolphthalein and 4 drops bromothymol blue) in the range 60-100 mg of triple salt. Transient end-points were obtained with amounts of triple salt less than 60 mg, while, with amounts of triple salt greater than 100 mg, adsorption of indicator on the precipitate obscured the endpoint. Results are included in Table V.

TABLE V

POTENTIOMETRIC TITRATION OF TRIPLE SALT. INVESTIGATION OF THE MORTON AND WEINBACH RELATIONSHIPS

Triple salt mg	Na present mg	H_2O ml	*N*/10 NaOH ml	MORTON Na found mg	WEINBACH Na found mg	Litres *N* NaOH = 1g mole triple salt
200	2.99	250	11.54	2.99	3.37	8.84
150	2.24	250	8.50	2.22	2.50	8.78
100	1.50	250	5.72	1.48	1.67	8.79
80	1.20	250	4.56	1.18	1.33	8.77
60	0.90	250	3.34	0.87	0.98	8.74
50	0.75	250	2.78	0.72	0.81	8.55
25	0.37	250	1.37	0.35	0.40	8.43
10	0.15	250	0.53	0.14	0.16	8.16

To illustrate best the relationships involved, the number of litres of *N* sodium hydroxide equivalent to 1 g mole of triple salt were calculated for each titration. It will be seen in Table V that the WEINBACH relationship is approached with increasing dilution. To allow a suitable margin of safety, the concentration should be greater than 80 mg of triple salt per 250 ml of water (i.e. 1.2 mg of sodium).

III. Determination of Sodium in the Presence of Calcium

A potash felspar containing 2.83 % Na_2O was subjected to a LAWRENCE SMITH fusion. The leachings were made up to 100 ml and a 25 ml aliquot withdrawn. This aliquot was reduced to a volume of 2 ml by evaporation on a water-bath, the sodium precipitated in the usual way as sodium zinc uranyl acetate, and the latter, after filtration and washing, dissolved in the minimum quantity of distilled water and titrated with *N*/10 sodium hydroxide using phenolphthalein and bromothymol blue as indicator.

Results obtained from four fusions are listed in Table VI.

TABLE VI

DETERMINATION OF SODIUM IN POTASH FELSPAR ($Na_2O = 2.83\%$)

Fusion	1	2	3	4
Na_2O found %	2.80 2.82 2.76	2.85 2.80 2.85	2.81 2.71 2.83	2.81 2.79 2.82

The amount of calcium present in the leachings was determined, and found to be of the order 0.6 g per 100 ml. From the results obtained it may be concluded that when sodium is determined alkalimetrically after precipitation as triple salt calcium does not interfere, at least when present in amounts attained in a normal LAWRENCE SMITH fusion.

IV. Procedure for the Alkalimetric Determination of Sodium after Precipitation as Triple Salt

(a) Indicator Method

The solution may contain 1-8 mg of sodium in a volume of 1 ml. The precipitate of triple salt, after filtration through a No. 4 sintered-glass crucible and washing in the usual way, is dissolved in the minimum quantity of water and titrated with *N*/10 sodium hydroxide using phenolphthalein and bromothymol blue as indicator. The end-point is taken as the first shade of pink, which appears from a green surround. A blank should be carried out on the reagents used.

Na (mg) = ml *N*/10 NaOH × 0.259

INDICATOR QUANTITIES

Na mg	Phenolphthalein drops	Bromothymol Blue drops
1—5	2	2
5—8	2	3

References p. 601.

(b) Potentiometric Method

For quantities of sodium in the range 1-20 mg. The precipitate of triple salt is dissolved in a convenient volume of water (25-150 ml) and the solution titrated potentiometrically with *N*/10 sodium hydroxide to pH 8.5.

SUMMARY

The method of Morton for the alkalimetric determination of sodium after precipitation as sodium zinc uranyl acetate has been extended to the range 1–20 mg of sodium. An indicator method is satisfactory for amounts of sodium less than 8 mg if the triple salt is dissolved in the minimum amount of water, while a potentiometric method may be used for the complete range of sodium preferably at a dilution of not less than 1 mg triple salt per ml of water.

It has been shown that calcium, in amounts furnished by the Lawrence Smith fusion of silicates, will not interfere in this alkalimetric determination of sodium.

RÉSUMÉ

La méthode de Morton pour le dosage alcalimétrique du sodium, après précipitation à l'état d'acétate triple de zinc, d'uranyle et de sodium a été appliquée pour des quantités de 1 à 20 mg de sodium.

La méthode au moyen d'indicateur est satisfaisante pour des teneurs en sodium de moins de 8 mg, si l'acétate triple est dissous dans le minimum d'eau, tandis que la méthode potentiométrique peut être utilisée pour n'importe quelle quantité de sodium, de préférence pour une dilution limite de 1 mg d'acétate triple par ml d'eau.

Le calcium obtenu par fusion du silicate d'après Lawrence Smith ne gène pas cette détermination alcalimétrique du sodium.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Methode von Morton zur alkalimetrischen Bestimmung von Natrium nach Fällung desselben als Natrium-Zink-Uranyl-Acetat wurde für Natriummengen von 1 bis 20 mg angepasst. Bei Natriummengen von weniger als 8 mg kann man mit einem Indikator arbeiten, wenn man das Acetat $NaZn(UO_2)_3(CH_3COO)_9.6H_2O$ in der minimalen Menge Wasser löst; die potentiometrische Methode kann für jede Natriumkonzentration angewendet werden, am besten wenn die Verdünnung nicht grösser ist als 1 mg Acetat per 1 ml Wasser.

Es wurde gezeigt dass Calcium, in Mengen wie sie die Silikat-Schmelz-Methode von Lawrence Smith liefert, diese alkalimetrische Bestimmung des Natriums nicht stört.

REFERENCES

[1] H. H. Barber and I. M. Kolthoff, *J. Am. Chem. Soc.*, 50 (1928) 1625.
[2] A. Nau, *Bull. Soc. Pharm. Bordeaux*, 65 (1930) 67.
[3] R. Lang and G. Mück, *Z. anal. Chem.*, 93 (1935) 100.
[4] J. Dulac and A. Bouat, *Ann. école nat. agr. Montpellier*, 23 (1935) 1913.
[5] J. T. Dobbins and R. M. Byrd, *J. Am. Chem. Soc.*, 53 (1931) 3288.
[6] C. C. Miller and F. Traves, *J. Chem. Soc.*. (1936) 1390.
[7] W. R. Wiggins and C. E. Wood, *J. Inst. Petroleum Technol.*, 21 (1935) 105.
[8] J. Haslam and J. Beeley, *Analyst*, 66 (1941) 185.
[9] A. P. Weinbach, *J. Biol. Chem.*, 110 (1935) 95.
[10] F. Morton, *Analyst*, 70 (1945) 247.

Received April 29th, 1950

DIE VERWENDUNG VON THIOACETAMID IN DER QUANTITATIVEN ANALYSE

VI. DIE BESTIMMUNG VON CADMIUM

von

H. FLASCHKA UND H. JAKOBLJEVICH
Institut für anorganische und analytische Chemie der Universität Graz
(Vorstand: Prof. Dr A. Musil, *(Österreich)*

A. ALLGEMEINES

Als weiterer Beitrag[1, 2, 3, 4, 5] zur Kenntnis der Sulfidfällungen mittels Thioacetamid soll über die Abscheidung des Cadmiums berichtet werden. Es zeigte sich auch hier, dass hinsichtlich der Säurekonzentrationen, die für die Fällung zulässig sind, gegenüber der Verwendung von gasförmigem Schwefelwasserstoff kaum Unterschiede zu bemerken sind, sodass in diesem Punkte auf die bei E. Brennecke[6] zusammengefassten Ergebnisse anderer Autoren zurückgegriffen werden konnte. Bei der Thioacetamidfällung des Cadmiums finden wir gegenüber den bisher untersuchten Metallen insofern einen wesentlichen Unterschied, als das Fällungsmittel in beträchtlichem Überschuss zugegeben werden muss. Die in früheren Arbeiten (*l.c.*) behandelten Elemente, mit Ausnahme des Molybdäns, konnten bei Zusatz der theoretischen Menge an Thioacetamid quantitativ gefällt werden. Die in den Fällungsvorschriften gemachte Angabe, einen 20 %igen Überschuss anzuwenden, (was sich an einem leichten H_2S-Geruch über der Flüssigkeit bemerkbar macht) wurde lediglich aus Sicherheitsgründen gegeben. Hier aber muss Thioacetamid bei der Fällung aus schwefelsaurer Lösung in mindestens 50 %igem, bei salzsaurer Lösung sogar 100 %igem Überschuss vorhanden sein. Für die Abscheidung aus ammoniakalischer Lösung genügt eine geringere Menge.

Hinsichtlich der Filtrierbarkeit der Niederschläge zeigt sich dasselbe Verhältnis, wie bei der Schwefelwasserstofffällung. Das in saurem Medium erzeugte Cadmiumsulfid ist wesentlich leichter filtrierbar als das in alkalischem. Allgemein zeigte sich aber auch hier die schon in den früheren Berichten festgestellte Tatsache, dass die mit Thioacetamid erhaltenen Niederschläge kristalliner sind als die mit H_2S erzeugten. Eigenartig ist, dass unter Einhalten gleicher Bedingungen die Kristalle einmal so fein sind, dass sie ein dichteres Filter benötigen, ein andermal aber schon durch Schwarzbandfilter vollständig zurückgehalten werden. Es empfiehlt sich daher von vornherein zur Filtration Blaubandfilter zu verwenden. Die in ammoniakalischer Lösung entstandenen Niederschläge zeigen die Tendenz

Literatur S. 605.

kolloidal durchs Filter zu gehen. Kurzes Kochen unter Zusatz von Ammoniumsulfat bringt hier rasch Abhilfe.

Ein weiterer Unterschied gegenüber den schon besprochenen Kationen besteht darin, dass zur vollständigen Abscheidung aus saurer Lösung ausser dem schon erwähnten Überschuss ein längeres Stehen nötig ist.

Untersucht wurde die Fällung aus schwefelsaurer (bis 6 *N*), salzsaurer (bis 1 *N*) und ammoniakalischer Lösung.

B. DURCHFÜHRUNG DER VERSUCHE

1. *Lösungen*

a. Thioacetamid wurde in 2 %iger Lösung verwendet. Zur Fällung von 10 mg $CdSO_4$ sind theoretisch 0.18 ml der Lösung erforderlich.

b. Cadmiumsulfat *p.a.* wurde bei 400° C getrocknet, eingewogen und mit Wasser auf bekanntes Volum gebracht. Der Titer wurde elektrolytisch auf Übereinstimmung mit der Einwaage geprüft.

Die Bemessung der Probelösung erfolgte mit Pipetten.

2. *Die Fällung aus schwefelsaurer Lösung*

Die Probe wird mit Schwefelsäure angesäuert (bis maximal 6 *N*) und nach Zugabe von reichlich Thioacetamid (mindestens 50 % über der theoretischen Menge, ein Mehr schadet nicht) zum Sieden erhitzt. Schon während des Erwärmens bildet sich meist ein mehr oder weniger feinpulvriger Niederschlag, dessen Farbe je nach Konzentration, Säuregehalt und Temperatur zwischen orangegelb und braunrot variiert. Nach kurzem Aufkochen nimmt man vom Feuer und und lässt erkalten. Über der Flüssigkeit soll ein sehr deutlicher Geruch nach H_2S anzeigen, dass genügend Fällungsmittel verwendet wurde. Man dekantiert nun durch Blaubandfilter, das sich vorteilhaft in einem Hahntrichter befindet und wäscht mit kaltem Wasser. Nun wird der Niederschlag mit etwas warmer ca. 3 *N* Salzsäure aus Becherglas und Filter gelöst und nach Zugabe von einigen Tropfen Schwefelsäure in einer Platinschale oder einem Porzellantiegel in bekannter Art in Cadmiumsulfat übergeführt, geglüht und gewogen. Natürlich kann auch jede andere Art der Bestimmung, z.B. elektrolytisch, Titration nach Abscheidung als Karbonat, Fällung als Anthranilat u.s.w. nach dem Verkochen der Schwefelwasserstoffdämpfe angewendet werden. Es hat sich für das sonst nicht sehr einfache verlustfreie Überführen in das Sulfat die Anwendung einer kleinen Heizspirale, die in passender Entfernung schräg über dem Tiegel angebracht wird, als besonders zweckmässig erwiesen. Ein Stossen und Verspritzen der Flüssigkeit lässt sich durch die "Oberhitze" vollständig vermeiden.

Die Abweichungen zwischen den gefundenen und berechneten Werten liegen mit ± 0.2 mg innerhalb der Wägegenauigkeit.

Literatur S. 605.

TABELLE I

FÄLLUNG VON CADMIUM AUS SCHWEFELSAURER LÖSUNG ALS SULFID, AUSGEWOGEN ALS SULFAT, 1 ml LÖSUNG ENTSPRICHT 5.000 mg $CdSO_4$

$CdSO_4$ in mg		Differenz		Normalität der Säure
gegeben	gefunden	mg	%	
25.0	25.1	+0.1	+0.40	1
50.0	50.0	±0.0	±0.00	1
100.0	99.9	−0.1	−0.10	1
	99.8	−0.2	−0.20	6
150.0	150.0	±0.0	±0.00	0.1
250.0	250.2	+0.2	+0.08	1

3. *Fällung aus salzsaurer Lösung*

Die im vorigen Abschnitt gegebene Vorschrift gilt hier in gleicher Weise unter der Beachtung, dass an Thioacetamid wenigstens die doppelte Menge der theoretisch nötigen zugesetzt werden muss und die Säurekonzentration nicht über 1 *N* liegen darf. Einige Beleganalysen in der Tabelle II.

TABELLE II

FÄLLUNG VON CADMIUM AUS SALZSAURER LÖSUNG ALS SULFID, AUSGEWOGEN ALS SULFAT, 1 ml LÖSUNG ENTSPRICHT 5.000 mg $CdSO_4$

$CdSO_4$ in mg		Differenz		Normalität der Säure
gegeben	gefunden	mg	%	
25.0	25.2	+0.2	+0.80	0.3
50.0	49.9	−0.1	−0.20	0.05
	49.9	−0.1	−0.20	0.5
75.0	75.2	+0.4	+0.27	1.0
100.0	100.2	+0.2	+0.20	1.0
150.0	149.9	−0.1	−0.07	0.7
250.0	250.0	±0.0	±0.00	1.0

4. *Fällung aus ammoniakalischer Lösung*

Die Probe wird mit Ammoniak und Ammoniumsulfat versetzt und nach Zugabe von Thioacetamid zum Sieden erhitzt. Schon bei geringer Temperatursteigerung fällt flockiges, gelbes Sulfid aus, das sich nach kurzem Aufkochen (ca. 1 Minute) zusammenballt. Die Lösung kann heiss filtriert werden. Gewaschen wird mit ammoniumsalzhältigem, kaltem Wasser. Weitere Behandlung des Niederschlages und Genauigkeit der Resultate sind wie oben bereits angegeben (siehe Tabellen).

Literatur S. 605.

ZUSAMMENFASSUNG

Cadmium wurde mittels Thioacetamid als Sulfid aus schwefelsaurer (bis 6 *N* an Säure), salzsaurer (bis 1 *N*) und ammoniakalischer Lösung gefällt. Aus allen drei genannten Lösungen werden Genauigkeiten der Resultate erzielt, die innerhalb der Wägefehler liegen (± 0.2 mg bei Mengen von 25 bis 250 mg $CdSO_4$).

SUMMARY

Cadmium was precipitated as its sulphide by means of thioacetamide from sulphuric acid (up to 6*N* acid), hydrochloric acid (up to 1*N*), and ammoniacal solution. From these three solutions, the precipitation was quantitative within the weighing errors (0.2 mg for amounts between 25 and 250 mg $CdSO_4$).

RÉSUMÉ

Le cadmium est précipité, en solutions sulfuriques (jusqu'à 6*N*), chlorhydriques (jusqu'à 1*N*) et ammoniacales, à l'état de sulfure, au moyen de thioacétamide. Avec ces trois solutions, les résultats obtenus sont satisfaisants, les erreurs ne dépassent pas les erreurs de pesées (± 0.2 mg pour des quantités allant de 25 à 250 mg de $CdSO_4$).

LITERATUR

[1] H. Flaschka und H. Jakobljevich, *Anal. Chim. Acta*, 4 (1950) 247.
[2] dieselben, *ibid.*, 4 (1950) 351.
[3] dieselben, *ibid.*, 4 (1950) 356.
[4] dieselben, *ibid.*, 4 (1950) 482.
[5] dieselben, *ibid.*, 4 (1950) 486.
[6] E. Brennecke, *Schwefelwasserstoff in der quantitativen Analyse*, F. Enke, Stuttgart 1939, S. 43-54.

Eingegangen den 21. April 1950

DIE VERWENDUNG VON THIOACETAMID IN DER QUANTITATIVEN ANALYSE

VII. DIE BESTIMMUNG VON BLEI

von

H. FLASCHKA UND H. JAKOBLJEVICH

Institut für anorganische und analytische Chemie der Universität Graz
(Vorstand: Prof. Dr A. MUSIL) (*Österreich*)

A. ALLGEMEINES

In der Sulfatfällung steht für das Blei eine Methode zur Verfügung, die nicht nur eine genaue Einzelbestimmung erlaubt, sondern in den meisten Fällen auch einwandfreie Trennungen von anderen Kationen ermöglicht. Die Sulfidfällung steht daher hinter dieser Art der Abscheidung zurück und wird nur in besonderen Fällen (z.B. Trennung von Barium oder Strontium) angewandt.

Die Fällung des Sulfides mit Schwefelwasserstoff bietet keine besonderen Schwierigkeiten. Es war daher verwunderlich, dass Blei mittels Thioacetamid aus saurer Lösung nur mit einem recht beträchtlichen Überschuss an Fällungsmittel quantitativ fällt. Hier besteht eine Ähnlichkeit mit dem Cadmium[1]. Während dieses zur vollständigen Fällung aus salzsaurer Lösung das doppelte der berechneten Menge an Thioacetamid braucht, ist für Blei sogar das fünffache vonnöten. Ausser in diesem Punkte besteht zwischen der Fällung mit Schwefelwasserstoff und Thioacetamid die gleiche Relation, wie in den früheren Arbeiten[2-6] bereits festgestellt. Hinsichtlich der Aciditätsbereiche und Behandlung des Niederschlages herrscht kein Unterschied, sodass diesbezüglich auf das Sammelwerk von E. BRENNECKE[7] verwiesen sei. Der Niederschlag weist gleichbleibend mit früheren Befunden auch hier eine wesentlich günstigere Beschaffenheit auf; die mit Schwefelwasserstoff *in statu nascendi* erhaltenen Bleisulfidkristalle sind unter dem Mikroskop 3 bis 4 mal grösser als die auf üblichem Wege gewonnenen. Dies wirkt sich auch hier auf Filtration, Waschen u.s.w. vorteilhaft aus.

Untersucht wurde die Fällung aus salz-, salpetersaurer, sowie alkalischer Lösung. Die Niederschläge aus saurer (besonders aus salpetersaurer) Lösung bestehen aus sehr schön ausgeprägten Kristallen. Aus alkalischer Lösung, wobei der oben erwähnte grosse Überschuss an Thioacetamid unnötig ist, fällt das Bleisulfid meist sehr grobkörnig und ist ebenfalls leicht filtrierbar. Die aus saurer Lösung erhaltenen Niederschläge wurden bei 105—110° im Porzellanfiltertiegel getrocknet. Hierbei erhält man meist Überwerte in der Grösse von wenigen

Literatur S. 609.

Zehntelmilligrammen, sodass diese Art der Auswage für Analysen ohne besonderen Anspruch auf Genauigkeit genügt. Erhitzen im sauerstoffreien CO_2-Strom auf ca. 350° bringt durch Erniedrigung der Werte um 0.1 bis 0.2% meist eine fast theoretische Auswage. Selbstverständlich ist auch das oft geübte Verfahren, das Sulfid in Salz- oder Salpetersäure zu lösen und durch Eindampfen mit Schwefelsäure in Sulfat überzuführen, hier erfolgreich. Blosses Trocknen bei 110° führt bei Niederschlägen, die aus alkalischer Lösung erhalten wurden, stets zu erheblichen Überwerten. Erhitzen im CO_2-Strom bewirkt hier kaum eine Verbesserung, sodass in diesem Falle ein Lösen und erneutes Fällen aus saurer Lösung, bzw. die Überführung in das Sulfat unbedingt nötig ist.

B. DURCHFÜHRUNG DER VERSUCHE

1. Lösungen

a. Thioacetamid wurde in 2%iger, wässeriger Lösung verwendet. Zur Fällung von 10 mg PbS sind theoretisch 0.16 ml dieser Lösung erforderlich.

b. Aus einer Bleinitratlösung (*p.a.*) wurde mit Salzsäure Bleichlorid gefällt, umkristallisiert und bei 110° getrocknet. Von diesem Präparat wurde durch direkte Einwage eine Lösung mit dem Gehalt 2.5 mg/ml PbS hergestellt. Der Titer der Lösung wurde durch Eindampfen mit Schwefelsäure und Auswage als Sulfat überprüft.

c. Bleinitrat wurde gelöst und durch Überführen in Sulfat der genaue Gehalt der Lösung ermittelt (1 ml entspricht 3.756 mg PbS).

Die Bemessung der Probelösungen erfolgte mittels Pipetten.

2. Fällung aus saurer Lösung

Die Probelösung wird an Salzsäure bis 0.1 *N* oder Salpetersäure bis 0.3 *N* gemacht und mit reichlich Thioacetamid versetzt. Ein mindestens fünffacher Überschuss über die theoretisch nötige Menge muss zugegeben werden *. Die Lösung wird zum Sieden erhitzt und nach dem ersten Aufkochen von der Flamme entfernt. Man lässt absitzen und filtriert, wenn die Lösung auf ungefähr 50° abgekühlt ist. Gewaschen wird mit kaltem Wasser. Der im Porzellanfiltertiegel gesammelte Niederschlag wird bei 110° getrocknet und gewogen. Über die so erhaltenen Werte informiert Tabelle I.

Wie schon früher erwähnt ist bei Ansprüchen auf höhere Genauigkeit ein Erhitzen auf ca. 350° im sauerstoffreien CO_2- Strom vonnöten. Die Werte erniedrigen sich dabei um ungefähr 0.1 bis 0.2%. Besser noch führt man in bekannter Art das Sulfid in Sulfat über. In beiden Fällen werden Werte erhalten, die Schwankungen nur innerhalb der Wägefehler aufweisen, sodass von einer Anführung einer Tabelle abgesehen werden kann.

---

* Über der Flüssigkeit muss nach Beendigung der Fällung ein deutlicher Geruch von H_2S wahrnehmbar sein. Im allgemeinen setzt sich der Niederschlag nur bei genügender Menge an Fällungsmittel rasch ab und die überstehende Flüssigkeit ist klar.

Literatur S. 609.

TABELLE I

FÄLLUNG VON PbS AUS SALZ- UND SALPETERSAURER (MIT*) LÖSUNG.
GEWOGEN NACH TROCKNEN BEI 110° C.

PbS in mg		Differenz in	
gegeben	gefunden	mg	%
12.5	12.6	+0.1	+0.80
18.8*	18.8	±0.0	±0.00
25.0	25.0	±0.0	±0.00
37.6*	37.8	+0.2	+0.53
50.0	49.9	—0.1	—0.20
	50.1	+0.1	+0.20
56.4*	56.5	+0.1	+0.18
75.0	75.2	+0.2	+0.27
95.0	95.2	+0.2	+0.21
112.5	112.7	+0.2	+0.18
112.7*	121.8	+0.1	+0.09
125.0	125.4	+0.4	+0.32
	125.2	+0.2	+0.16
250.0	250.5	+0.5	+0.20
281.7*	282.1	+0.4	+0.14

3. *Fällung aus alkalischer Lösung*

Die Probelösung wird alkalisch gemacht, mit Thioacetamid versetzt und zum Sieden erhitzt. Es wird solange gekocht, bis der Niederschlag pulvrig ist. Man nimmt vom Feuer und prüft durch Zugabe von etwas Thioacetamid auf Vollständigkeit der Fällung. Ist diese erreicht, wird heiss filtriert und mit Wasser gewaschen. Der Niederschlag kann nicht direkt ausgewogen werden. Es ergeben sich ständig Überwerte (z.B. statt 112.7 mg PbS, gefunden: 114.8; 115.7; 116.1 mg PbS). Erhitzen im CO_2-Strom bringt wohl Erniedrigung, ohne aber zu befriedigenden Ergebnissen zu führen. Man fälle daher nach Lösen nochmals aus saurer Lösung oder führe noch besser gleich ins Sulfat über. Die Werte liegen dann innerhalb der Wägefehler.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Fällung des Bleisulfides mit Thioacetamid aus saurer und alkalischer Lösung wird untersucht. Das sauer gefällte Sulfid kann nach dem Trocknen bei 110° gewogen werden, wobei Überwerte in der Höhe weniger Zehntelmilligramm (bei Auswagen zwischen 12 und 280 mg PbS) zu erwarten sind. Überführen ins Sulfat ergibt (in allen Fällen) Resultate, deren Abweichung von den theoretischen Werten innerhalb der Wägegenauigkeit liegt.

SUMMARY

The precipitation of lead sulphide from acid and alkaline solution by means of thioacetamide has been investigated. The sulphide precipitated from acid solution

Literatur S. 609.

can be weighed after drying at 110°: the values found can be expected to be some tenths of a milligram too high (for samples between 12 and 280 mg Pbs). Conversion of the sulphide to the sulphate gives (in all cases) results whose deviations from the theoretical values do not exceed the errors in weighing.

RÉSUMÉ

Les auteurs ont étudié la précipitation du sulfure de plomb au moyen de thioacétamide, en solution acide ou alcaline. Le sulfure précipité en milieu acide est pesé après séchage à 110°; les valeurs trouvées peuvent être un peu trop élevées, de quelques dixièmes de mg (pour des poids de 12 à 280 mg de PbS). La transformation en sulfate donne (dans tous les cas) des résultats dont la différence avec les valeurs théoriques ne dépasse pas la précision de la pesée.

LITERATUR

[1] H. Flaschka und H. Jakobljevich, *Anal. Chim. Acta*, 4 (1950) 602.
[2] dieselben, *ibid.*, 4 (1950) 247.
[3] dieselben, *ibid.*, 4 (1950) 351.
[4] dieselben, *ibid.*, 4 (1950) 356.
[5] dieselben, *ibid.*, 4 (1950) 482.
[6] dieselben, *ibid.*, 4 (1950) 486.
[7] E. Brennecke, *Schwefelwasserstoff in der quantitativen Analyse*, F. Enke, Stuttgart, 1939.

Eingegangen den 11. Mai 1950

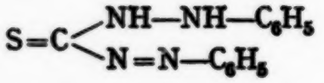
EMPLOI DE LA DITHIZONE POUR SÉPARER ET PURIFIER LE RADIUM D, LE RADIUM E ET LE POLONIUM

par

GEORGES BOUISSIÈRES ET MELLE CHRISTIANE FERRADINI

Institut du Radium, Paris (France)

Les complexes que forme la dithizone ou diphénylthiocarbazone



$$S{=}C\begin{array}{l}\diagup NH{-}NH{-}C_6H_5\\ \diagdown N{=}N{-}C_6H_5\end{array}$$

avec les ions métalliques sont solubles dans le chloroforme et ne sont stables que dans un intervalle de pH dont les limites varient avec chaque élément. En conséquence, on peut extraire certains cations de leurs solutions aqueuses au moyen d'une solution chloroformique de dithizone, ou inversement les faire repasser du milieu organique au milieu aqueux, à condition de fixer convenablement le pH. Cela permet de séparer des quantités très petites des divers métaux[1]. La principale application de cette méthode étant l'extraction et le micro-dosage du plomb[2], il nous a paru intéressant de l'employer pour séparer et purifier les éléments du dépôt actif à évolution lente: Radium (D+E+F).

Dans ce but, nous avons tout d'abord vérifié et complété les données expérimentales relatives au plomb et au bismuth, en étudiant le comportement de leurs isotopes, radium D et radium E, et ensuite déterminé les conditions d'extraction du polonium.

Pour ces essais, nous avons adopté le mode opératoire suivant:

Dans une ampoule à décanter, on agite énergiquement, pendant quelques minutes, 5 ou 10 ml d'une solution à 0.1 g/l de dithizone dans le chloroforme, avec un volume égal de la solution aqueuse du radio-élément, d'activité et d'acidité connues. Après un repos d'une vingtaine de minutes, les deux phases sont séparées par décantation et évaporées à sec, au bain-marie, sur deux verres de montre. On mesure ensuite l'activité α, β ou γ de chaque portion, suivant qu'il s'agit de doser Po, Ra E ou Ra D.

Les mesures du rayonnement γ du radium D ont été obligeamment effectuées par M. RIOU à l'aide d'un compteur de GEIGER, après élimination du rayonnement β du radium E par un champ magnétique approprié. Par ailleurs, les activités α et β ont été mesurées à l'aide de chambres d'ionisation reliées à un électromètre

Bibliographie p. 614.

à quadrants. Les activités mises en œuvre dans ces essais étaient de l'ordre de 1μc de Po, de 100μc à 50 mc de Ra E et de 100μc de Ra D.*

Pour chaque radio-élément, nous avons vérifié que le coefficient de partage est le même que l'activité soit initialement dans la phase aqueuse ou dans la phase organique.

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

1. Radium D

En utilisant le radio-plomb, nous avons confirmé les résultats de **Bambach et Burdey**, à savoir que l'extraction du plomb se fait avec un excellent rendement lorsque le pH de la solution aqueuse est voisin de 9, et que, par contre, la totalité du plomb reste ou repasse dans la couche aqueuse lorsque le pH de celle-ci est inférieur à 3.

2. Radium E

Nous avons étudié l'extraction du radium E, tant en solutions chlorhydriques que nitriques. Les courbes de la Fig. 1 indiquent la variation du rendement de l'extraction en fonction du pH. Les courbes ne sont pas modifiées lorsqu'on ajoute à ces solutions 10 mg de bismuth par litre, ce qui modifie la concentration dans le rapport de $4 \cdot 10^5$ à 1.

On remarque que le rendement dépend de la nature de l'anion présent dans la

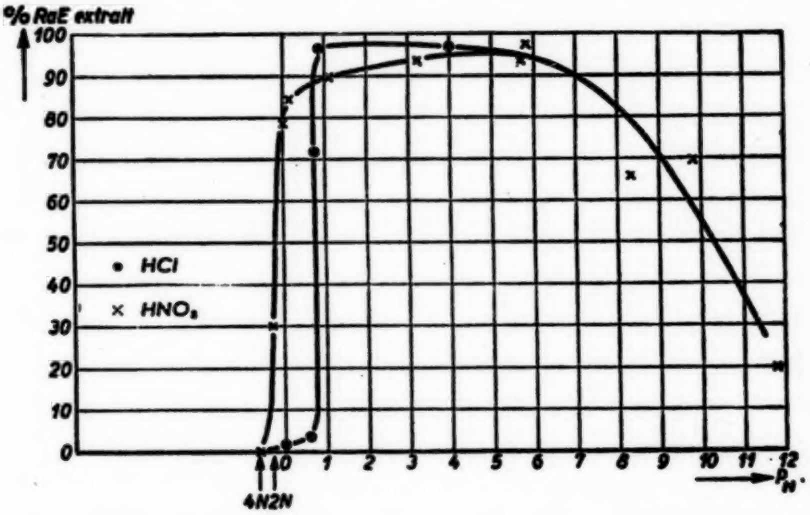


Fig. 1. Variation du rendement de l'extraction en fonction du pH (Radium E)

phase aqueuse. Lorsque la solution est chlorhydrique, l'extraction est de 97% à pH 1 et seulement de 2% à pH 0, alors que, si la solution est nitrique, elle est encore à ce pH de 80%. Cette différence de comportement de Bi en solutions chlorhydrique et nitrique peut s'expliquer par la formation d'un complexe chloré du type $(BiCl_x)^{(x-3)-}$ qui empêcherait l'ion métallique de passer à l'état de dithizonate. Pour mettre en évidence cette action complexante de l'ion chlorhydrique, nous avons fait l'essai suivant:

---

* 1 mc de Po = $2.3 \cdot 10^{-7}$ g.
1 mc de Ra E = $8.2 \cdot 10^{-9}$ g.
1 mc de Ra D = $1.3 \cdot 10^{-5}$ g.

Bibliographie p. 614.

A une solution de Ra E exempte de sels et de pH égal à 3, nous avons ajouté du ClNa. Tant que la concentration de ce sel est inférieure à 0.25 mol/l, le rendement de l'extraction reste inchangé et égal à 95%, mais si l'on augmente la concentration en ClNa jusqu'à 1 mol/l, l'extraction ne se fait plus. Par contre, dans les mêmes conditions, la présence de NO_3Na n'est pas gênante.

Nous trouvons un maximum d'extraction pour les solutions nitriques vers pH 4-5, ce qui est en accord avec les indications de WICHMANN[3]. Par contre, nous trouvons un début d'extraction pour des acidités plus fortes que celles indiquées par cet auteur.

3. *Polonium*

Les essais préliminaires ont montré que le polonium n'est pas extrait par le chloroforme pur de ses solutions chlorhydriques ou nitriques, quelle qu'en soit l'acidité. Par contre, avec une solution chloroformique de dithizone, l'extraction atteint 95%, si le pH de la solution est compris entre 0 et 5 (Fig. 2).

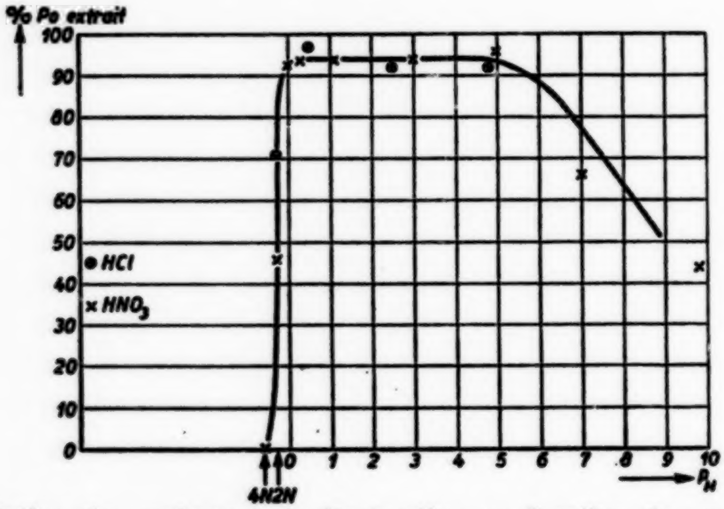


Fig. 2. Variation du rendement de l'extraction en fonction du pH (Polonium)

Contrairement à ce que nous avons observé pour le bismuth, les résultats sont sensiblement les mêmes que la solution soit chlorhydrique ou nitrique.

On peut donc conclure de ces expériences que Po forme avec la dithizone un dithizonate stable de pH 0 à pH 5.

Bibliographie p. 614.

Si l'on compare les pH correspondants au maximum d'extraction, ils se placent dans l'ordre: Po $<$ Bi $<$ Ra D ce qui est conforme à la règle de **Wichmann** selon laquelle, plus le métal est noble, plus bas est le pH optimum d'extraction[3].

APPLICATIONS

I. Extraction de radium D, à partir de vieilles ampoules de radon

Les ampoules sont lavées avec HNO_3 concentré et chaud [4]. Si la dissolution de Ra D est incomplète, on peut faire un lavage avec le mélange $HNO_3 + HF$[5]. Puis on évapore à sec au bain-marie la solution obtenue et on redissout le résidu dans un petit volume de HNO_3 dilué. La présence de silice en faible proportion n'est pas gênante. Si la solution contient du mercure, on le complexe avec KCN[1].

De cette solution neutralisée à pH 9 par addition d'ammoniaque, on extrait le radio-plomb avec une solution de dithizone dans le chloroforme comme il a été dit précédemment. L'extraction par la dithizone doit être répétée jusqu'à ce que n'apparaisse plus la coloration rouge brique caractéristique du plomb.

On détruit ensuite le dithizonate de Pb en agitant la solution chloroformique avec de l'acide nitrique 0.1 *N*. On obtient ainsi une solution aqueuse de radio-plomb exempte de sels étrangers, ce qui est précieux si l'on désire préparer des sources de Ra D très concentrées. Cette purification au moyen de la dithizone permet aussi d'éliminer le radium qui est une impureté fréquente dans les solutions de Ra D.*

II. Purification chimique et radio-active des solutions de Ra E

Au cours des manipulations, le radium E est souvent associé au radium D et au polonium d'une part, au nickel et à l'aluminium d'autre part.

La solution, de préférence chlorhydrique, est neutralisée à pH 2. Dans ces conditions, on sépare, avec la dithizone, Po et Ra E de Ra D, Ni et Al qui restent quantitativement dans la phase aqueuse. On agite ensuite la solution chloroformique avec HCl 0.3-0.5 *N* qui extrait plus de 95% de Ra E et seulement 3 à 5% de Po présent. Si l'on désire une grande pureté en Po, on peut éliminer le polonium résiduel en traitant sans changer son acidité, la solution chlorhydrique de Ra E une ou deux fois avec une solution fraîche de dithizone dans le chloroforme.

Cette technique présente divers avantages sur les méthodes classiques. D'une part, elle permet d'obtenir simplement et rapidement du radium E sans matière pondérable, ce qui est important pour la préparation de fortes sources. D'autre part, elle permet d'éliminer d'une façon plus rapide et beaucoup plus complète le polonium présent dans les solutions de radium E que le procédé habituel par dépôt spontané sur argent. L'emploi de la dithizone a encore l'avantage sur ce dernier procédé d'éviter la presénce dans la solution des ions argent qui peuvent être gênants, par exemple dans des expériences d'électrolyse de Ra E.

---

* Nous adressons tous nos remerciements à Mlle **Lesbin** et à M. **Quesney** qui ont traité de nombreuses ampoules de radon.

Bibliographie p. 614.

Enfin le thorium C et le thorium B, isotopes du bismuth et du plomb, peuvent être séparés par le même procédé que Ra E et Ra D. Il est d'autant plus intéressant de pouvoir obtenir rapidement du Th C à l'état pur que la période de ce radio-élément est seulement de 1 heure.

III. Préparation de polonium pur

Si l'on traite par la dithizone une solution chlorhydrique 0.3 à 0.5 *N* contenant Ra D, Ra E et Po, Po est extrait ainsi que 3 à 4% de Ra E. On lave la solution chloroformique avec HCl 0.5 *N* pour éliminer les traces de Ra E, puis avec HCl 4*N* qui fait passer Po dans la solution aqueuse.

En résumé, la dithizone, qui est un réactif analytique courant, permet en particulier de séparer et de purifier rapidement Ra D, Ra E et Po.

Nous remercions vivement Madame **Joliot-Curie** de l'intérêt qu'elle a bien voulu prendre à ce travail.

L'un de nous remercie le C.N.R.S. qui lui a permis de poursuivre ces recherches.

RÉSUMÉ

Les données expérimentales relatives aux dithizonates de plomb et de bismuth sont vérifiées et complétées, en utilisant le Ra D et le Ra E comme indicateurs. De plus les conditions de formation d'un dithizonate de polonium sont déterminées. Les résultats sont appliqués à la séparation et à la purification des éléments du dépôt actif du radium.

SUMMARY

With the help of RaD and RaE as indicators, the experimental data on diphenyl thiocarbazone (dithizone) complexes of lead and bismuth have been checked and extended. Moreover, the conditions of formation of a polonium dithizone complex have been determined.

The results have been applied in the separation and purification of the elements of the active radium deposit.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Versuchsergebnisse über Diphenylthiocarbazon (Dithizon) -Komplexe von Blei und Wismuth wurden mit Hilfe von RaD und RaE als Indikator nachgeprüft und vervollständigt. Ausserdem wurden die Bedingungen bestimmt, unter denen sich ein Dithizon-Komplex von Polonium bildet.

Die Ergebnisse wurden auf die Trennung und Reinigung der Elemente des aktiven Niederschlages des Radiums angewendet.

BIBLIOGRAPHIE

[1] **Charlot et Beziers**, *Analyse quantitative* p. 275, Hopkins et Williams. *Réactifs organiques en analyse minérale* p. 59.
[2] **Bambach et Burdey**, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 14 (1942) 904.
[3] **Wichmann**, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 7 (1935) 285.
[4] **Irène Curie**, *J. Chim. Phys.*, 22 (1925) 471.
[5] **Bjerge**, *Z. Phys.*, 89 (1933) 277.

Reçu le 30 mars 1950

SUR LA THERMOGRAVIMÉTRIE DES PRÉCIPITÉS ANALYTIQUES

XLII. DOSAGE DES HALOGÈNES*

par

Mme THÉRÈSE DUPUIS et CLÉMENT DUVAL

Laboratoire de Chimie B, Sorbonne, Paris (France)

A. FLUOR

Gravimétriquement, on a proposé de doser le fluor sous forme de

- Fluorure de calcium,
- Fluorure de lanthane,
- Fluorure de bismuth,
- Fluorure de thorium,
- Fluorure de triphénylétain,
- Chlorofluorure de plomb,
- Oxyfluorure d'uranium(IV),
- Silicofluorure de potassium,
- Silicofluorure de baryum,
- Silicofluorure de thorium.

La précipitation en fluorure de lithium suivant **Ehrenfeld**[1] se termine par une pesée de sulfate de lithium et ne sera pas reconsidérée. Nous avons utilisé les études critiques de R. **Geyer**[2], J. H. **Beaucourt**[3], L. D. **MacVicker**[4], E. **Rinck**[5] et M. **Frommes**[6].

a. *Pesée en fluorure de calcium*

Voir article Calcium[7].

b. *Pesée en fluorure de lanthane*

Nous avons répété la méthode de dosage de R. J. **Meyer** et W. **Schulz**[8]; le précipité blanc formé conduit à la courbe de la Figure 1 qui décroît jusqu'à 475° avec saut brusque à 322°. A partir de 475° et jusqu'à 946° au moins s'étend le palier horizontal correspondant à la somme $F_3La + La_2O_3$.

---

* Pour XLI (Antimoine), voir J. **Morandat** et C. **Duval**, *Anal. Chim. Acta*, 4 (1950) 498.

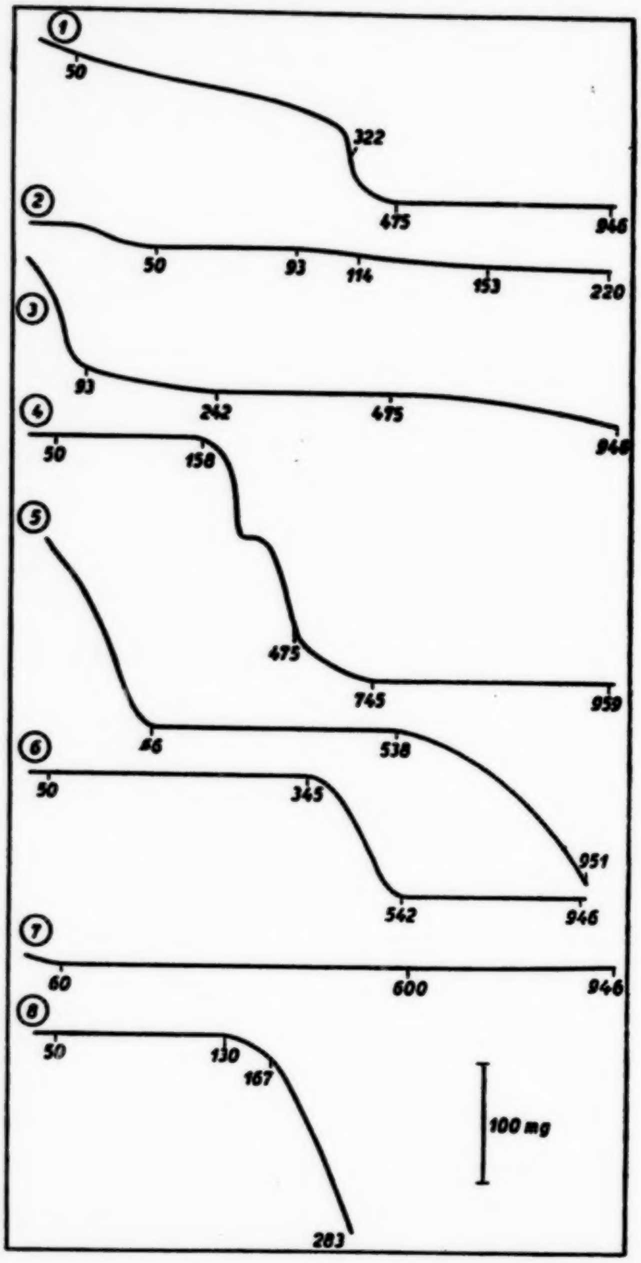
Bibliographie p. 622.

c. *Pesée en fluorure de bismuth*

Le fluorure de bismuth formé suivant la technique de DOMANGE[9] commence à se décomposer dès 93°. La température de 100° indiquée par l'auteur est donc un peu forte. Le fluorure de bismuth présente de 50 à 93° un palier horizontal qui peut se prêter au dosage automatique du fluor. Au-dessus de 153°, commence un nouveau palier horizontal relatif à un corps exempt de fluor, de poids moléculaire 260, ce qui correspond sensiblement à l'hydroxyde $(HO)_3Bi$ (Fig. 2).

d. *Fluorure de thorium*

Formé et lavé suivant le procédé de GOOCH ET KOBAYASHI[10], ce fluorure F_4Th apparaît sur la courbe de la Fig. 3 par la brisure située vers 90°; il n'est pas stable et ne donne pas lieu à un palier. Perdant le fluor, il donne naissance à l'hydroxyde $(HO)_4Th$ qui apparaît à l'état de pureté suivant le palier horizontal allant de 242° à 475°. Puis, celui-ci se déshydrate à son tour, laissant l'oxyde de thorium au-dessus de 946°.



Courbes de thermolyse des dérivés des halogènes:
Fig. 1. Fluorure basique de lanthane; Fig. 2. Fluorure de bismuth; Fig. 3. Fluorure de thorium; Fig. 4. Fluorure de triphénylétain; Fig. 5. Chlorofluorure de plomb; Fig. 6. Silicofluorure de baryum; Fig. 7. Chlorure d'argent; Fig. 8. Chlorure mercureux

Bibliographie p. 622.

e. *Fluorure de triphénylétain*

Nous avons essayé la nouvelle précipitation de l'ion fluorure due à **Allen et Furman**[11], à l'aide du chlorure de triphénylétain, réactif découvert par **Krause et Becker**[12]. Les auteurs recommandent de sécher pendant 30 minutes, à 110°, le précipité de formule $(C_6H_5)_3SnF$. La courbe enregistrée avec ce corps (Fig. 4) montre qu'il est stable jusqu'à 158°. La décomposition commence alors brusquement, donnant entre 4 molécules, une molécule de fluorure stannique, 2 molécules d'oxyde SnO_2 que l'on trouve comme résidu dans le creuset, et, sans doute, une molécule d'un organométallique d'étain, donnant, à la fin, de l'oxyde SnO_2, en fine dentelle sur les parois du four.

f. *Chlorofluorure de plomb*

Le précipité FClPb formé suivant les notes de G. **Starck**[13] et A. **Adolph**[14] doit être, d'après ces auteurs, séché à 140-150°. La courbe de pyrolyse (Fig. 5) extrêmement nette, donne un palier bien horizontal s'étendant de 66° à 538° correspondant à la formule ci-dessus et convenable pour le dosage automatique du fluor. Au-dessus de 538°, la dissociation se produit et le chlorure de plomb se sublime rapidement.

g. *Oxyfluorure d'uranium(IV)*

Voir article Uranium[15].

h. *Silicofluorure de potassium*

Voir article Silicium[16].

i. *Silicofluorure de baryum*

Suivant **Rose**[17], nous avons obtenu un silicofluorure de baryum $[SiF_6]Ba$ qui conserve un poids constant jusqu'à 345° (Fig. 6). Il se décompose alors en fluorure de silicium SiF_4 et en fluorure de baryum qui, à son tour, garde un poids constant de 542° à 946°. La méthode nous paraît peu intéressante.

j. *Silicofluorure de thorium*

Nous avons tenté de répéter la méthode de **Deladrier**[18], mais le précipité a résisté à toutes nos tentatives de filtration.

B. CHLORE

Nous nous sommes servis des études critiques de **Beaucourt**[3] et de **Congdon** *et al*[19].

Bibliographie p. 622.

1. *Ion* Cl^- *(chlorures)*

a. *Précipitation en chlorure d'argent*

Le précipité formé et recueilli en l'absence de toute matière réductrice a conduit à un enregistrement très simple. De 70 à 600°, on observe un palier rigoureusement horizontal qui convient pour le dosage automatique. De 600 à 946°, on remarque progressivement un léger gain de poids (atteignant 2 mg sur 318 mg) que nous n'avons pu expliquer (Fig. 7) attendu que dans les mêmes conditions, le bromure reste intact tandis que l'iodure perd du poids.

b. *Précipitation en chlorure mercureux*

CONGDON *et al.*[19] proposent de sécher ce sel au dessicateur, à froid ou à 105°; ces résultats sont acceptables, mais la plupart des températures indiquées dans la bibliographie pour ce qui touche la volatilité du chlorure mercureux sont bien trop élevées. Jusqu'à 130° (Fig. 8) le poids de ce sel reste intact. Par chauffage progressif, nous relevons les températures et les pertes de poids suivantes, sur l'enregistrement, relativement à un poids initial de 417.6 mg de calomel précipité, sec:

130°	167°	283°	410°
0	5.8	184.0	366.6 mg

2. *Ion* ClO^- *(hypochlorites)*

Nous n'avons trouvé aucune méthode gravimétrique spéciale pour cet ion.

3. *Ion* ClO_2^- *(Chlorites)*

Le précipité jaune cristallin de chlorite de plomb $(ClO_2)_2Pb$ doit être séché dans le dessicateur comme le conseille LASÈGUE[20]. Chauffé, il donne un palier horizontal (Fig. 9) jusqu'à une température d'explosion qui dépend de la vitesse de chauffe et qui est égale à 77° dans l'une de nos expériences. Ce sel se dismute même à froid (sans changement de poids) en donnant du chlorure et du chlorate de plomb comme le montre son spectre de poudre dans l'infrarouge.

4. *Ion* ClO_3^- *(Chlorates)*

Nous n'avons trouvé aucune méthode gravimétrique spéciale pour cet ion.

5. *Ion* ClO_4^- *(Perchlorates)*

Sur la précipitation des perchlorates de potassium, rubidium et césium, voir[21].

Bibliographie p. 622.

Précipitation en perchlorate de nitron

Cette méthode due à FICHTER[22] se montre excellente pour effectuer le dosage automatique des perchlorates. La courbe enregistrée (Fig. 10) présente un palier bien horizontal (différence avec le nitrate de nitron) entre 40 et 232°. Au-dessus de cette température, le sel se décompose avec foisonnement et explosion.

C. BROME

1. *Ion Br^- (Bromures)*

Précipitation en bromure d'argent

Ce sel peut être séché entre 70 et 946° (Fig. 11). La droite correspondante peut servir au dosage automatique du brome ou de l'argent.

2. *Ion BrO^- (Hypobromites)*

Nous n'avons pas trouvé de méthode gravimétrique spéciale pour cet ion.

3. *Ion BrO_3^- (Bromates)*

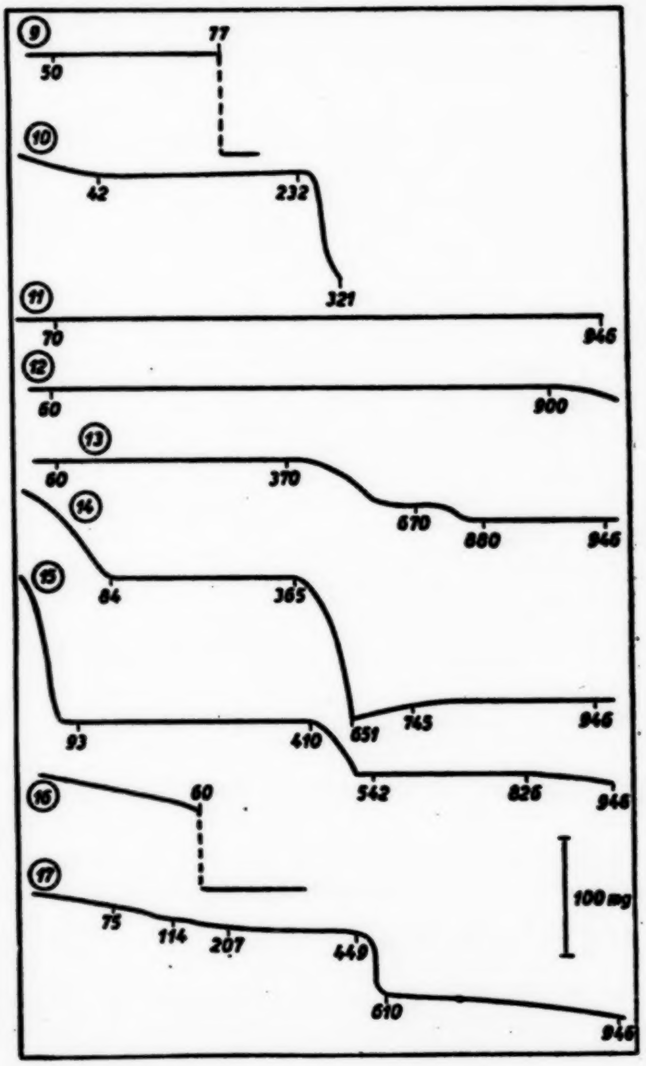
Nous n'avons pas trouvé de méthode gravimétrique spéciale pour cet ion.

D. IODE

1. *Ion I^- (Iodures)*

a. *Précipitation en iodure d'argent*

Ce sel peut être pesé après



Courbes de thermolyse des dérivés des halogènes:
Fig. 9. Chlorite de plomb;
Fig. 10. Perchlorate de nitron;
Fig. 11. Bromure d'argent;
Fig. 12. Iodure d'argent;
Fig. 13. Iodure de plomb;
Fig. 14. Iodure de palladium;
Fig. 15. Iodate d'argent;
Fig. 16. Iodate de benzidinium;
Fig. 17. Periodate de zinc

Bibliographie p. 622.

séchage entre 60° et 900° (Fig. 12). La droite correspondante peut servir au dosage automatique de l'iode ou de l'argent. Au-dessus de cette température, se produit une légère dissociation qui commence à devenir sensible vers 960°.

b. *Précipitation en iodure cuivreux*

Voir l'article Cuivre[23]. L'iodure cuivreux est stable jusqu'à 296°.

c. *Précipitation en iodure de thallium(I)*

Voir l'article Thallium[24].

d. *Précipitation en iodure de plomb*

Cette méthode de dosage assez rare, en raison de la solubilité relative de l'iodure de plomb, a conduit à un précipité stable jusqu'à 370° (Fig. 13); la droite correspondante monte très légèrement; le gain d'oxygène n'atteint qu'un mg sur 237 mg d'iodure. La dissociation se poursuit alors jusqu'à 880° et donne intégralement l'oxyde PbO; vers 670°, on observe transitoirement une inflexion correspondant sensiblement à l'iodure basique $I_2Pb.2PbO$.

e. *Précipitation en iodure de palladium*

Préparé suivant les données de L. W. Winkler[25] qui fixe 132° pour la température de séchage, ce sel conduit à une courbe de thermolyse très simple à interpréter (Fig. 14). Jusqu'à 84°, l'humidité s'échappe. De 84° à 365°, s'étend le palier bien horizontal correspondant à l'iodure, palier pouvant servir au dosage automatique de l'iode ou du palladium. De 365° à 651°, se produit la dissociation qui conduit au palladium métal. Celui-ci ne reste pas stable à cette température; il emprunte rapidement de l'oxygène, et, à 839°, commence le palier horizontal de l'oxyde PdO.

2. *Ion IO_3^- (Iodates)*

a. *Précipitation en iodate d'argent*

Proposé par Gore[26], cet iodate est peu employé; dans son traité de chimie analytique, Rose indique de le sécher à 100°. En fait, la courbe de la Fig. 15 montre qu'il est parfaitement stable de 80° à 410°. Ce palier horizontal peut servir au dosage automatique des iodates. Le sel correspondant se dissocie alors à partir de 410°, donnant de l'iodure d'argent dès 500°; à son tour, celui-ci perd de l'iode vers 900°, comme nous l'avons mentionné plus haut.

b. *Précipitation en iodate de benzidinium*

Cet iodate, préparé comme l'indique Kretsov[27] n'a pas de composition fixe;

il perd sans cesse du poids même à 20° et donne une courbe (Fig. 16) qui décroît sans cesse jusqu'à 60° où se produit une explosion assez violente. Nous proposons d'abandonner cette méthode.

3. *Ion IO_4^- (Periodates)*

Nous avons voulu savoir enfin si la méthode de précipitation des periodates par le zinc, proposée par KAHANE[38] pourrait se prêter à un dosage gravimétrique. Le cas paraît douteux car la courbe de thermolyse (Fig. 17) est toujours décroissante. Il faut garder au procédé son caractère volumétrique comme le conseille KAHANE.

TABLEAU RÉCAPITULATIF

Dans le tableau récapitulatif suivant, on a marqué d'un * celles des méthodes que nous proposons pour la gravimétrie automatique.

Réactif précipitant	Forme de pesée	Limites de température
Chlorure de calcium	F_2Ca	400-950°
Azotate de lanthane	$F_3La.La_2O_3$	475-946°
*Nitrate de bismuth	F_3Bi	50-93°
Azotate de thorium	$(HO)_4Th$	242-475°
*Chlorure de triphénylétain	$(C_6H_5)_3Sn$	<158°
*Chlorure de plomb	FClPb	66-538°
*Sulfate d'uranium(IV)	U_3O_8	812°-945°
Chlorure de potassium	SiF_6K_2	60-410°
Chlorure de baryum	SiF_6Ba	100-345°
id.	F_2Ba	542-946
*Azotate d'argent	ClAg	70-600°
Azotate mercureux	Cl_2Hg_2	<130°
Azotate de plomb	$(ClO_2)_2Pb$	<77°
*Nitron	$ClO_4.C_{20}H_{17}N_4$	40-232°
*Azotate d'argent	BrAg	70-946°
*Azotate d'argent	IAg	60-900°
*Sulfate de cuivre	I_2Cu_2	60-296°
Azotate de plomb	I_2Pb	60-370°
*Chlorure de palladium	I_2Pd	84-365°
*Azotate d'argent	IO_3Ag	80-410°
Benzidine	aucune	aucune

RÉSUMÉ

Les auteurs ont tracé à l'aide de la thermobalance de CHEVENARD, les courbes de thermolyse des précipités servant à doser le fluor, le chlore, le brome et l'iode dans leurs ions simples et complexes. Ils proposent onze nouvelles méthodes convenables pour la gravimétrie automatique; par contre, il convient d'abandonner les méthodes au silicofluorure de thorium, à l'iodure de plomb et à l'iodate de benzidinium. Les meilleures méthodes pour le fluor sont la précipitation en fluorure de triphénylétain, en oxyfluorure d'uranium(IV), en chlorofluorure de plomb et en fluorure de bismuth. Le bromure est le plus robuste des halogénures d'argent.

Bibliographie p. 622.

SUMMARY

The authors have traced, with the help of the CHEVENARD thermobalance, the pyrolysis curves of the precipitates which serve for the gravimetric determination of fluorine, chlorine, bromine, and iodine as simple as well as complex ions. Eleven new methods are proposed which are suitable for automatic gravimetric determinations. On the other hand, it is recommended that the methods using thorium silicofluoride, lead iodide, and benzidine iodate be dropped. The best methods for fluorine are those in which $(C_6H_5)_3SnF$, UOF_2, PbFCl, or BiF_3 are precipitated. Of the silver halides, the bromide is the most stable.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Verfasser haben mit Hilfe der Thermowage von CHEVENARD die Thermolyse-Kurven der Niederschläge gezeichnet, die zur gravimetrischen Bestimmung von Fluor, Chlor, Brom und Jod als einfache und komplexe Ionen dienen. Elf neue, für die automatische Gravimetrie geeignete Methoden werden vorgeschlagen; dagegen wird angeraten die Thoriumsilicofluorid-, die Bleijodid- und die Benzidinjodatmethode verfallen zu lassen. Die besten Methoden für Fluor sind die Fällung als $(C_6H_5)_3SnF$, UOF_2, PbFCl, oder BiF_3. Das Bromid ist das beständigste unter den Silberhalogeniden.

BIBLIOGRAPHIE

[1] R. EHRENFELD, *Chem. Ztg.*, 29 (1905) 440.
[2] R. GEYER, *Z. anorg. Chem.*, 252 (1943) 42.
[3] J. H. BEAUCOURT, *Metallurgia*, 38 (1948) 353.
[4] L. D. MAC VICKER, *Trans. Illinois State Acad. Sci.*, 30 (1937) 190.
[5] E. RINCK, *Bull. soc. chim.*, (1948) 305.
[6] M. FROMMES, *Z. anal. Chem.*, 96 (1934) 211.
[7] S. PELTIER ET C. DUVAL, *Anal. Chim. Acta*, 1 (1947) 345.
[8] R. J. MEYER ET W. SCHULZ. *Z. angew. Chem.*, 38 (1925) 203.
[9] L. DOMANGE, *Bull. soc. chim.*, 9 (1942) 96; *Compt. rend.*, 213 (1941) 31.
[10] F. A. GOOCH ET M. KOBAYASHI, *Am. J. Sci.*, 45 (1918) 370.
[11] N. ALLEN ET N. H. FURMAN, *J. Am. Chem. Soc.*, 54 (1932) 4625.
[12] E. KRAUSE ET R. BECKER, *Ber.*, 53 (1920) 183.
[13] G. STARCK, *Z. anorg. Chem.*, 70 (1911) 173.
[14] A. ADOLPH, *J. Am. Chem. Soc.*, 37 (1915) 2509.
[15] C. DUVAL, *Anal. Chim. Acta*, 3 (1949) 335.
[16] T. DUPUIS ET C. DUVAL, *Anal. Chim. Acta*, 4 (1950) 50.
[17] H. ROSE, *Handbuch der anal. Chem.*, 1871. 6. Aufl. S. 570.
[18] E. DELADRIER, *Chem. Weekblad*, 1 (1904) 324.
[19] L. A. CONGDON *et al.*, *Chem. News*, 129 (1924) 302, 317, 334.
[20] G. LASÈGUE, *Bull. soc. chim.*, 11 (1912) 884.
[21] T. DUVAL ET C. DUVAL, *Anal. Chim. Acta*, 2 (1948) 105, 110, 205.
[22] F. FICHTER, *Z. anal. Chem.*, 68 (1926) 298.
[23] Y. MARIN ET C. DUVAL, *Anal. Chim. Acta*, sous presse.
[24] S. PELTIER ET C. DUVAL, *Anal. Chim. Acta*, 2 (1948) 210.
[25] L. W. WINKLER, *Z. angew. Chem.*, 31 (1918) 101 et *J. Chem. Soc.*, 114 (1918) 237.
[26] G. GORE, *Phil. Mag.*, 41 (1871) 310.
[27] A. KRETSOV, *J. Russ. Phys. Chem. Soc.*, 60 (1928) 1427.
[28] E. KAHANE *et al.*, *Bull. soc. chim.*, (1948) 70.

Reçu le 23 février 1950

SUR LA THERMOGRAVIMÉTRIE DES PRÉCIPITÉS ANALYTIQUES

XLIII. DOSAGE DU SOUFRE*

par

MME THÉRÈSE DUPUIS ET CLÉMENT DUVAL

Laboratoire de Chimie B, Sorbonne, Paris (France)

1. Ion S^{-2} (Sulfures)

Un certain nombre de méthodes de dosage, d'ailleurs anciennes, sont tirées de la 7e Edition du traité de GMELIN[1] où elles figurent le plus souvent sans référence et du traité de RÜDISÜLE[2]. Les autres procédés ont été fournis par la collection de *Chemical Abstracts* allant de 1907 à 1950 non compris.

a. *Pesée en sulfure d'argent* — Il est inutile, pour ce dosage, de traiter par l'hydrogène, au creuset de ROSE, le sulfure précipité à l'aide d'azotate d'argent; en effet, comme nous l'avons mentionné à l'article Argent[3], le sulfure d'argent est stable entre 69 et 615°.

b. *Pesée en sulfure d'arsenic* — La question a déjà été examinée à l'article Arsenic[4]. Le trisulfure S_3As_2 est stable et pur entre 200 et 265°.

c. *Pesée en sulfure de plomb* — Rappelons que le palier du sulfure SPb est très net, mais court; il ne s'étend que de 97°5 à 107°2. Voir article Plomb[5].

d. *Pesée en sulfure cuivrique* — Voir l'article Cuivre[6]. La pesée se ramène en réalité à celle de l'oxyde cuivrique.

e. *Pesée en sulfure mercurique* — Le mode opératoire suivi est celui de VOLHARD[7] qui indique le séchage à 110°, tandis que KRUSTINSONS[8] mentionne de ne pas dépasser 175°. La courbe enregistrée (Fig. 1) indique que cette dernière température est manifestement trop élevée. A 109°, le sulfure commence à se dissocier. A 478°, le creuset est vidé. Nous conseillons de ne pas dépasser 100° pour le séchage de ce sulfure.

2. Soufre libre

On peut avoir, dans la pratique, l'occasion de peser le soufre extrait, par exemple, avec le sulfure de carbone (S. FRÜHLING[9]) ou le soufre rassemblé après traitement d'un thiosulfate par l'acide chlorhydrique (Gmelin[1]). Les deux genres de courbes sont identiques (Fig. 2); le soufre ne perd pas de poids avant 135° quand on le chauffe dans l'air. La combustion se poursuit alors très régulièrement. A 256°, le creuset est complètement vidé.

---

* Pour XLII (Halogènes), voir T. DUPUIS ET C. DUVAL, *Anal. Chim. Acta*, 4 (1950) 615.

Bibliographie p. 628.

3. Ion $S_2O_2^{-2}$ *(Sulfoxylates)*
4. Ion $S_2O_4^{-2}$ *(Hydrosulfites)*
5. Ion $S_2O_5^{-2}$ *(Pyrosulfites)*
6. Ion $S_{2+n}O_6^{-2}$ *(Thionates)*

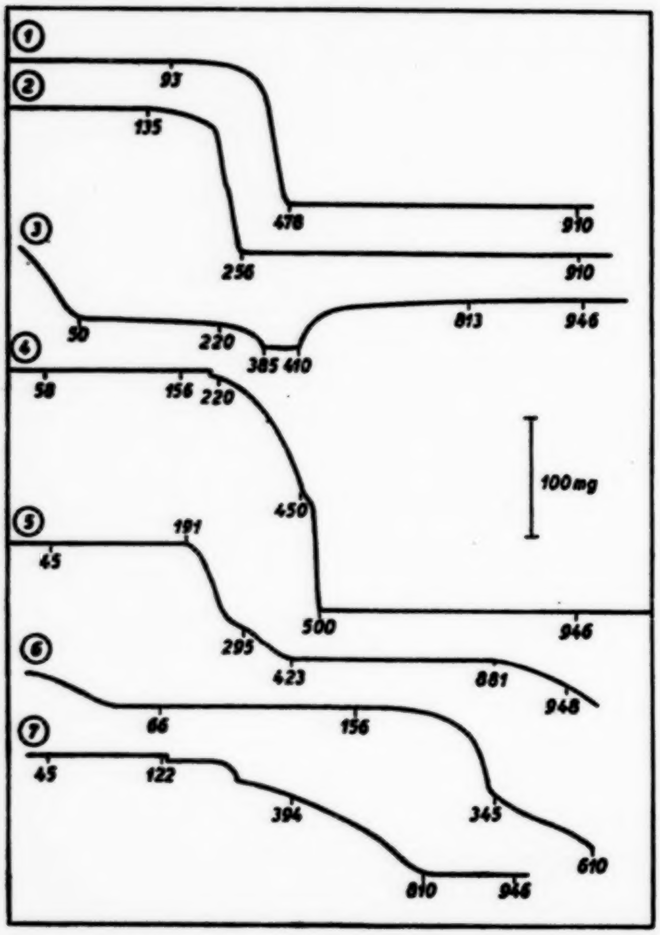
Nous n'avons trouvé aucune méthode gravimétrique particulière. Dans le cas des *dithionates* ou *hyposulfates*, aucun des sels de cobaltipentammines $X_2[CoX(NH_3)_5]$ connus n'a fourni de précipité suffisamment quantitatif. Pour tous ces ions, il n'y a qu'une seule forme de pesée, après oxydation du soufre à la valence six, la transformation en *sulfate de baryum*.

7. Ion SO_3^{-2} *(Sulfites)*

La forme ordinaire de pesée est encore le sulfate de baryum. Toutefois, d'après Romero et Gijon[11], Gaspar y Arnal et Poggio Mesorana[12], on peut précipiter quantitativement le sulfite de calcium en milieu hydro-alcoolique. D'après la courbe de la Figure 3, ce sulfite présente bien la formule

$$SO_3Ca.{}^1/_2H_2O$$

à 50° mais, sans présenter de palier; il perd sans cesse



Courbes de pyrolyse des dérivés du soufre: Fig. 1. Sulfure mercurique; Fig. 2. Soufre; Fig. 3. Sulfite de calcium; Fig. 4. Sulfate d'ammonium; Fig. 5. Bromosulfate lutéocobaltique; Fig. 6. Sulfate de benzidinium; Fig. 7. Persulfate de strychnine du poids pour donner, entre 385° et 410°, le sulfite anhydre SO_3Ca. L'eau retenue doit donc être combinée, peut être sous la forme $S_2O_7H_2Ca_2$. De 410° à 946°, le sulfite gagne lentement de l'oxygène et, à cette dernière température, on arrive quantitativement au sulfate SO_4Ca.

8. Ion $S_2O_3^{-2}$ (Thiosulfates)

a. *Pesée du soufre* — Voir 2, courbe 2 du présent article. Il est difficile de rassembler complètement le soufre libéré.
b. *Pesée en sulfure de mercure* — La méthode consiste à chauffer le thiosulfate avec le cyanure de mercure. Elle est peu pratique car elle ne s'applique qu'à la solution d'acide libre et elle est d'une conduite dangereuse (KESSLER)[13]:

$$S_2O_3H_2 + H_2O + (CN)_2Hg \rightarrow SO_4H_2 + SHg + 2\ CNH.$$

On pèse donc le sulfure de mercure dont la courbe est donnée plus haut (Fig. 1).
c. *Pesée en sulfure d'argent* — La courbe tracée avec ce sulfure, formé suivant BEILSTEIN[1], et FAKTOR[14], a déjà été donnée à l'article Argent[3]. Le sulfure peut être pesé après maintien entre 129° et 649°.

9. Ion SO_4^{-2} (Sulfates)

a. *Pesée en sulfate de baryum* — Voir article Baryum[15].
b. *Pesée en sulfate de plomb* — La méthode ne s'applique qu'à l'acide libre; elle revient à calculer l'augmentation de poids du creuset suivant:

$$PbO + SO_4H_2 \rightarrow SO_4Pb + H_2O.$$

La courbe relative au sulfate de plomb est donnée à l'article Plomb[5]. Il faut compter 271-959° pour la zone de séchage.
c. *Pesée en sulfate de sodium* — La méthode s'applique encore à l'acide sulfurique libre qu'on neutralise par du carbonate de sodium

$$CO_3Na_2 + SO_4H_2 \rightarrow SO_4Na_2 + CO_2 + H_2O.$$

On pèse le sulfate de sodium. Voir la courbe à l'article Sodium[17]. La difficulté de la méthode, qui présente peu d'intérêt est d'éviter la présence de carbonate de sodium en excès.
d. *Pesée en sulfate d'ammonium* — On traite l'acide sulfurique à doser, par l'ammoniaque et l'on évapore à sec (MARCHAND[18], WEINIG[19]). Le sulfate d'ammonium présente une courbe (Fig. 4) avec palier bien horizontal jusqu'à 200°. La décomposition commence alors aussitôt, avec soubresauts. A 500°, le creuset est complètement vidé.

Bibliographie p. 628.

e. *Pesée en bromosulfate de cobalt(III) hexammine* (bromosulfate lutéocobaltique) — En solution neutre ou légèrement acide, on précipite l'ion sulfurique à l'aide du réactif de **Mahr et Krauss**[20], à base de bromure lutéocobaltique. Ces auteurs recommandent de sécher à 80° le précipité formé. La courbe inscrite (Fig. 5) indique d'abord l'existence d'un palier horizontal jusqu'à 56° (température que nous conseillons de ne pas dépasser). Après quoi, nous observons un léger gain de poids jusqu'à 191°. La dissociation se manifeste alors avec perte d'ammoniac et de brome. Le résidu, de 423° à 881°, est du sulfate cobalteux SO_4Co à peu près pur, qui perd progressivement du soufre au-dessus de cette dernière température.

f. *Pesée en sulfate de benzidinium* — On connait le mode usuel de précipitation des sulfates par la benzidine, de façon à obtenir, suivant **Müller**[21] un précipité de formule $SO_4H_2.C_{12}H_{12}N_2$, que l'on traite ensuite volumétriquement. Nous nous sommes proposés de savoir si ce précipité pouvait convenir en gravimétrie. La courbe correspondante (Fig. 6) montre un palier bien horizontal allant de 72 à 130°, satisfaisant à la formule ci-dessus et convenant pour le dosage automatique de l'ion sulfurique. Après quoi, la destruction complète s'effectue en eau, anhydrides sulfurique et carbonique, azote et charbon. Nous n'avons reproduit que la partie de la courbe allant jusqu'à 610°.

g. *Pesée en sulfate de tolidinium* — La précipitation avec la tolidine[22] paraît beaucoup moins avantageuse, car, pour obtenir un dépôt bien filtrable, on est obligé de prendre la tolidine en solution alcoolique; l'excès d'alcool risque de précipiter le sulfate métallique entraînant de la tolidine par absorption. Les courbes enregistrées avec différents précipités n'étant pas reproductibles, nous ne les donnerons pas et proposons d'abandonner cette technique.

L'*o-o'*-dianisidine ne convient pas non plus pour le dosage de l'ion sulfurique.

10. Ion SO_4^- (Persulfates)

Pesée du persulfate de strychnine — Le mode opératoire adopté est dû à **Vitali**[10], toutefois, nous avons ajouté, au lieu de nitrate, le chlorure de strychnine dans la solution titrée de persulfate de potassium. On laisse déposer une nuit, filtre et lave avec très peu d'eau froide. Le précipité blanc donne un enregistrement (Fig. 7) présentant un palier horizontal jusqu'à 122°; après quoi, les 2 constituants acide et basique de la molécule, se détruisent et le creuset est vide à 810°.

Remerciements

M. R. **Pottier**, assistant à la Faculté de Pharmacie de Paris, qui s'est chargé d'effectuer tous les dosages avec la strychnine, trouvera ici l'expression de nos remerciements sincères.

Bibliographie p. 628.

TABLEAU RÉCAPITULATIF

Le tableau suivant résume les modes opératoires avec les formes de pesée et les limites de température auxquelles il faut se soumettre pour obtenir des pesées correctes. Les méthodes marquées d'un astérisque sont proposées pour effectuer les dosages automatiques. On remarquera, que conformément aux travaux antérieurs de l'un de nous, nous avons formulé SO_4H l'acide "peroxydisulfurique".

Réactif précipitant	Forme de pesée	Limites de température
*Azotate d'argent (d'un sulfure)	SAg_2	69-615°
*Azotate d'argent (d'un thiosulfate)	SAg_2	129-649°
*Arsénite de sodium	S_3As_2	200-265°
*Azotate de plomb	SPb	$97^\circ5$-$107^\circ2$
Sulfate de cuivre	OCu	$>1000^\circ$
*Azotate mercurique	SHg	$<109^\circ$
*Acide chlorhydrique, etc.	S_n	$<135^\circ$
Chlorure de calcium	$SO_3Ca.{}^1/_2\ H_2O$	50-60°
*Chlorure de calcium	SO_3Ca	385 410°
Chlorure de calcium	SO_4Ca	$>946^\circ$
Chlorure de baryum	SO_4Ba	$>800^\circ$
*Oxyde de plomb	SO_4Pb	271-959°
Carbonate de sodium	SO_4Na_2	90-900°
Ammoniaque	$SO_4(NH_4)_2$	$<200^\circ$
Bromure lutéocobaltique	$SO_4Br[Co(NH_3)_6]$	$<56^\circ$
*Benzidine	$SO_4H_2.C_{12}H_{12}N_2$	72-130°
Tolidine	aucune	aucune
o-o'-Dianisidine	aucune	aucune
*Strychnine	$SO_4H.C_{21}H_{22}N_2O_2$	$<122^\circ$

RÉSUMÉ

Les auteurs ont déterminé, à l'aide de la thermobalance de Chevenard, les courbes de thermolyse des précipités servant à doser le soufre et ses composés minéraux (soufre libre, sulfures, sulfites, thiosulfates, sulfates et persulfates). Les résultats sont consignés dans le tableau ci-dessus. La benzidine, mais non la tolidine, peut servir à doser gravimétriquement l'ion sulfurique pourvu que l'on sèche le précipité entre 72 et 130°.

SUMMARY

With the help of the Chevenard thermobalance, the authors have traced the pyrolysis curves of those precipitates which have been proposed for the gravimetric determination of sulphur and its inorganic derivatives (free sulphur, sulphides, sulphites, thiosulphates, sulphates, and persulphates). The results are listed in the accompanying table. Whereas tolidine cannot serve for the gravimetric determination of sulphates, benzidine is suitable, provided that the precipitate be dried between 72 and 130°.

Bibliographie p. 628.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Verfasser haben mit Hilfe der Thermowage von **Chevenard** die Thermolyse-Kurven der Niederschläge gezeichnet, die zur gravimetrischen Bestimmung des Schwefels und seiner anorganischen Derivate (freier Schwefel, Sulfide, Sulfite, Thiosulfate, Sulfate und Persulfate) dienen. Die Ergebnisse sind in der obenstehenden Tabelle zusammengefasst. Benzidin, nicht aber Tolidin, kann zur gravimetrischen Sulfatbestimmung dienen, vorausgesetzt dass man den Niederschlag zwischen 72 und 130° trocknet.

BIBLIOGRAPHIE

[1] Gmelin's *Handbuch der anorganischen Chemie*, 7. Aufl., 1. Bd. S. 586.
[2] Rüdisüle, *Nachweis, Bestimmung und Trennung der chemischen Elemente*, Bd. 7, Bern 1927.
[3] Y. Marin et C. Duval, *Anal. Chim. Acta*, sous presse.
[4] T. Dupuis et C. Duval, *id.*, sous presse.
[5] C. Duval, *id.*, 4 (1950) 159.
[6] Y. Marin et C. Duval, *id.*, sous presse.
[7] J. Volhard, d'après Treadwell. *Traité* (édition française) Tome 2, page 160.
[8] J. Krustinsons, *Z. anal. Chem.*, 125 (1943) 98.
[9] S. Frühling, *Z. angew. Chem.*, 2 (1889) 242.
[10] D. Vitali, *Boll. chim. farm.*, 42 (1903) 273, 321.
[11] M. S. Romero et M. S. Gijon, *Inform. quím. analitica*, 1 (1947) 69; *Analyst*, 73 (1948) 579.
[12] T. Gaspar y Arnal et J. M. Poggio Mesorana, *Anales fís. y quím.*, 43 (1947) 439.
[13] F. Kessler, *Ann. Phys.*, 74 (1949) 269.
[14] F. Faktor, *Pharm. Post.*, 33 (1900) 169.
[15] S. Peltier et C. Duval, *Anal. Chim. Acta*, 1 (1947) 360.
[16] T. E. Thorpe, *Quantitative chemical analysis*, 2e Ed. Londres. 1877.
[17] T. Duval et C. Duval, *Anal. Chim. Acta*, 2 (1948) 97.
[18] J. Marchand, *Ann. Physik*, 42 (1837) 556.
[19] M. Weinig, *Z. angew. Chem.*, 5 (1892) 204.
[20] C. Mahr et K. Krauss, *Z. anal. Chem.*, 128 (1948) 477.
[21] W. Müller, *Ber.*, 35 (1902) 1587.
[22] J. Bieringer et W. Borsum, *Chem. Ztg.*, 30 (1906) 721.

Reçu le 23 février 1950

THE PAPER CHROMATOGRAPHY OF INORGANIC CATIONS

by

MICHAEL LEDERER

Chemistry Dept., Sydney Technical College, Sydney (N.S.W., Australia)

INTRODUCTION

The possibilities of partition chromatography for the separation of mixtures of cations was first shown in the separation of the copper and tin groups on strips of filter paper using butanol containing HCl as solvent[1]. Other separations by the use of this and other solvents were also described[2-8] and for the separation of mixtures usually encountered in qualitative analysis paper chromatography can be employed in almost all cases.

Pollard and co-workers[6] first published lists of R_f values for collidine and butanol-acetic acid mixtures and **Lederer**[5-8] for butanol containing hydrochlorid acid. In both cases the lists were compiled to investigate the suitability of solvents for the "two-dimensional" chromatogram.

DISCUSSION

In this paper a large number of cations was examined in solvents with addition of different acids primarily to investigate the effect of the accompanying anion on the R_f value of the cation. The lipoid solvent used in all cases was butanol and the acids added were HCl, HBr and HNO_3. From the R_f values obtained it appears that complex formation between the cation and the anion present in the solvent plays a major part in determining the rate of travel of the cations on the paper. Thus in butanol containing nitric acid both Cd^{+2} and Bi^{+3} travel only a short distance while in butanol containing hydrochloric acid they travel much faster and in butanol containing hydrobromic acid they move with the liquid front. The behaviour of cations on the paper chromatogram could be considered to be influenced mainly by the following factors:

(i) *Precipitation by the solvent.* This occurs with silver and thallous ions in butanol containing hydrochloric acid and the ions are deposited at the point where the solution is applied.

(ii) *Extraction of completely soluble compounds.* A narrow zone appears ahead of the front of the aqueous zone, which consists only of the lipoid solvent. Mercuric mercury, thallic thallium and auric halides are extracted into this zone.

(iii) *Complex formation between the solvent and the cation.* This is already mentioned above. However even if a complex is formed it need not necessarily influence the R_f value. Ferric iron for example has the same R_f value in the three solvents examined.

(iv) *Side reactions.* If the cation in equilibrium between the two phases during development undergoes reactions, it can occur that some of the cation produces a faster or slower moving cation which then produces a tail or comet. This may occur in various ways. Tetravalent iridium and trivalent gold become reduced to trivalent iridium and metallic gold respectively in butanol with HCl. Insoluble $PbCl_2$ is slowly dissolved away in the same solvent. Trivalent antimony hydrolyses to some extent leaving the oxy-compound in its trail. The interference of such side reactions can usually be overcome by addition of reagents which prevent the decomposition. Hence a solvent containing a mixture of acids can be employed successfully for some otherwise incomplete separations.

EXPERIMENTAL

The technique employed in these studies is that described fully in a previous paper[9] namely ascending development in an atmosphere saturated with all the constituents of the solvent.

The reagents used to detect the spots are well known tests in all cases and are sprayed on the paper. Holding over H_2S immediately after removal from the chromatography tank will produce spots with Ag^+, As^{+3}, Sn^{+2} and Sb^{+3}. For the formation of the sulphides of Pb^{+2}, Hg^{+2}, Bi^{+3}, Cu^{+2}, Cd^{+2}, Fe^{+3}, Co^{+2}, Ni^{+2}, Mn^{+2}, Pt^{+4}, Pd^{+2}, Au^{+3}, RuO_4^{-2}, MoO_4^{-2} and Rh^{+3} the paper is first neutralised by holding over NH_3 fumes. Spraying with alcoholic ammoniacal alizarin solution will give coloured spots with aluminium, chromium, thorium, didymium and indium. In some cases the compounds have the same colour as the unreacted alizarin, but on drying in air for a few hours the unreacted alizarin is oxidised in the atmosphere while the colour of the compounds is stable for days. Ammoniacal alcoholic quinalizarin gives spots with aluminium, chromium, cerium, yttrium, erbium and beryllium. For potassium, caesium and rubidium a solution of dipicrylamine in aqueous sodium carbonate is sprayed on the filter paper and the paper then dipped in dilute nitric acid to remove the unreacted dipicrylamine. Magnesium is sprayed with azoresorcinol and then with NaOH. Zinc is sprayed with dilute $K_4[Fe(CN)_6]$ solution which forms white insoluble zinc ferrocyanide surrounded by a back-ground of prussian blue. Calcium is sprayed with ammoniacal ferrocyanide and then acidified again resulting in a white spot surrounded by blue. Uranyl ions give a brown colour with ferrocyanide.

Titanium gives a yellow spot with H_2O_2 and pentavalent vanadium a red spot

References p. 634.

with a mixture of dilute H_2SO_4 and H_2O_2. Strontium and barium give red spots with ammoniacal rhodizonic acid.

No satisfactory tests could be found for Ir^{+4} and Na^+. The former is brown and requires no reagent and sodium could only be detected since the light reflected from wet chromatograms is dulled by the cations.

Below in Tables I and II the R_f values of the cations are listed. In the three solvents examined two liquid fronts were formed as described previously only for butanol saturated with HCl.

TABLE I

R_f VALUES OF METALS

Metal Ion	R_f Values in Solvents:			
	Butanol sat. 1*N* HCl	Butanol sat. with 10% HNO_3	Butanol sat. with 10% HBr	Butanol sat. with 20% HBr
Ag^+	0.0	0.23	0.03	
Pb^{+2}	0.0 tails	0.15	0.41	0.44
Hg^{+2}	1.05	tails	1.25	1.15
Bi^{+3}	0.65	0.27	0.95	0.95
Cu^{+2}	0.10	0.17	0.15	0.16
Cd^{+2}	0.60	0.19	0.95	0.95
As^{+3}	0.70		0.77	0.68
Sb^{+3}	0.8 tails		tails	tails
Sn^{+2}	0.95			
Fe^{+3}	0.12	0.18	0.07	
Co^{+2}	0.07	0.17	0.08	
Ni^{+2}	0.07	0.17	0.07	
Mn^{+2}	0.09	0.16	0.10	
Al^{+3}	0.07	0.11	0.14	
Cr^{+3}	0.07	0.15		
Zn^{+2}	0.76	0.15	0.56	
Ca^{+2}	0.03			
Ba^{+2}	0.0	0.08		
Sr^{+2}	0.0	0.08		
Mg^{+2}	0.11			
Na^+	0.07			
K^+	0.08			
Cs^+	0.08	0.13		
Rb^+	0.08	0.13		
UO_2^{+2}	0.20	0.4	0.15	
Tl^+	0.0	0.16	0.02	
Tl^{+3}	1.11		1.18	
MoO_4^{-2}	0.5			
Th^{+4}	0.03	0.10		
Be^{+2}	0.30		0.39	
In^{+3}	0.33		0.37	

TABLE II

Rf VALUES OF RARE METALS

Metal ion	Solvent Butanol sat. with 1*N* HCl.	Metal ion	Solvent Butanol sat. with aqueous solution contg. 10% HCl and 10% HNO_3
Ce^{+3}	0.03		
Y^{+3}	0.03	Au^{+3}	1.0
Didymium	0.03	Pt^{+4}	0.67-0.75
Er^{+3}	0.05	Pd^{+2}	0.53-0.58
Ti^{+4}	0.07	Rh^{+3}	0.15-0.20
V^{+5}	0.17 tails	RuO_4^{-2}	0.10-0.17
Au^{+3}	1.1	Ir^{+4}	0.64-0.77
Pt^{+4}	0.76		
Pd^{+4}	0.6		
Rh^{+3}	0.07		
U^{+4}	0.0		

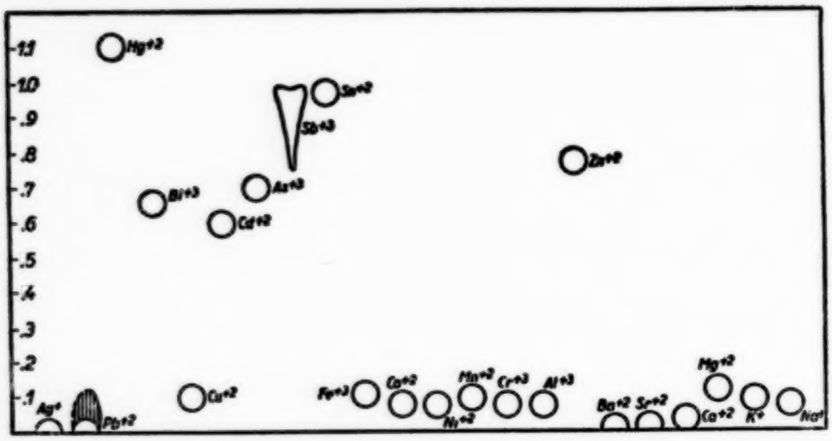


Fig. 1. Common metals. Solvent: Butanol saturated with 1 *N* HCl

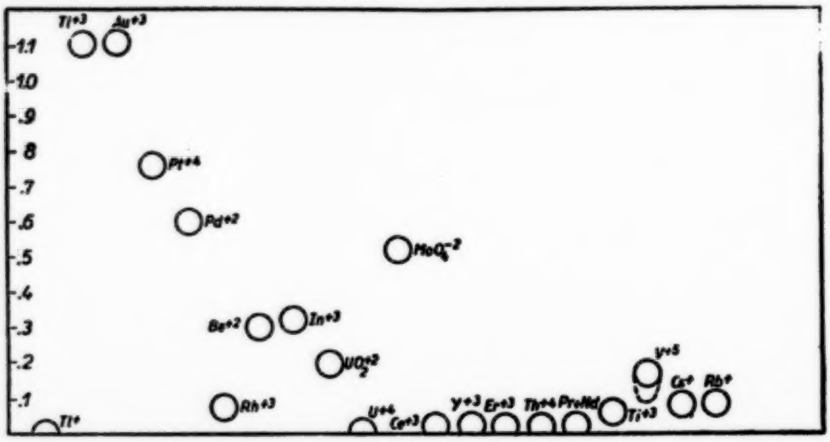


Fig. 2. Rare metals. Solvent: Butanol saturated with 1 *N* HCl

References p. 634.

In all cases the R_f values were measured with reference to the aqueous front and the metals moving beyond it are given R_f values above 1. For complete separation of two spots a difference of 0.1 between the two R_f values is necessary and to enable the analyst to decide rapidly whether some separations are feasible without interference by other ions Figs. 1—4 were compiled.

The ordinates in these figures are the R_f values and on the abcissa the cations are placed at regular intervals, thus giving the same picture as a series of chromatograms of the separate cations carried out on one sheet side by side.

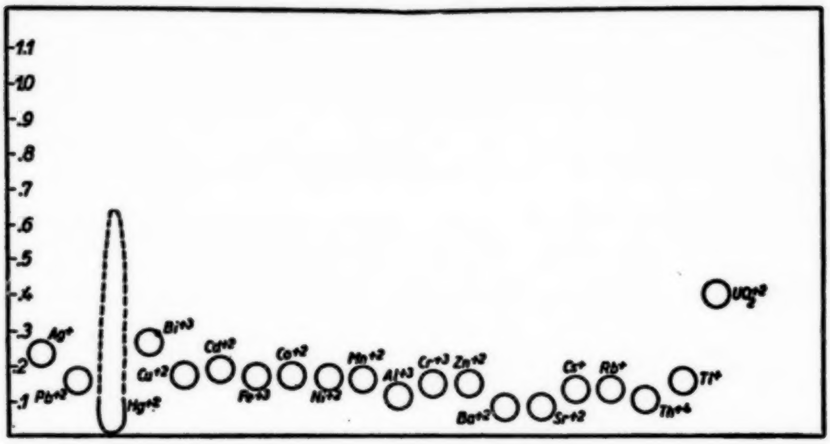


Fig. 3.
Metals. Solvent: Butanol saturated with 10% HNO_3 aq.

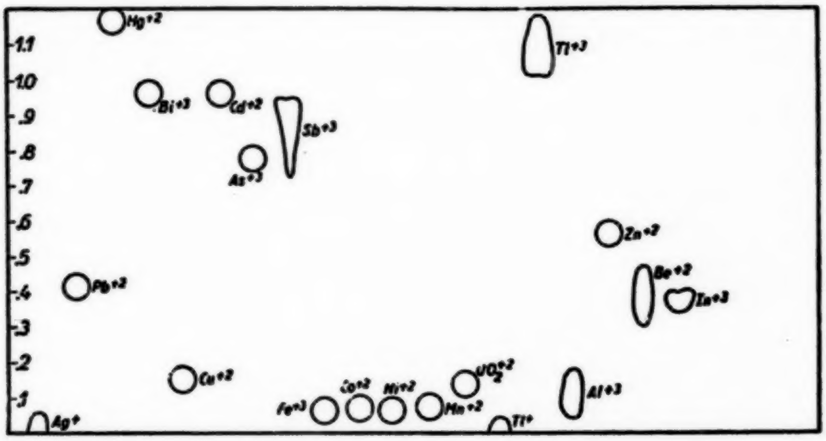


Fig. 4.
Metals. Solvent: Butanol saturated with 10% HBr

The separations possible in the solvents examined are numerous. The separation of uranyl ions from all other ions is only interfered by mercury, which forms a long comet in butanol saturated with 10% HNO_3 (Fig. 3). Iron, cobalt and nickel cannot be separated in any of the solvents examined, also the alkaline earth and alkali metals do not separate. This is advantageous in some respects since they do not interfere with those metals with higher R_f values.

Molybdenum can be separated from practically all other ions, and indium and beryllium while not separated from each other move well away from all other ions. For the qualitative separation of platinum metals a solvent containing both nitric and hydrochloric acid was found most suitable to inhibit the reduction of Ir^{+4} which then moves together with Pt^{+4} but separates well from Rh^{+3}.

ACKNOWLEDGEMENTS

Thanks are due to Dr F. P. J. Dwyer and Mr J. R. A. Anderson for gifts of compounds and to Mr H. N. S. Schafer for assistance in some preliminary work on the alkali metals.

SUMMARY

The R_f values of a number of cations in solvents containing different acids were determined. The R_f value was found to be influenced by the solvent in those cases where complexes between the cation and acid contained in the solvent were formed. The tables of R_f values are also of use for qualitative analysis.

RÉSUMÉ

On a déterminé les valeurs de R_f d'un certain nombre de cations dans des dissolvants renfermant différents acides. La valeur du R_f est influencée par le dissolvant lorsqu'il y a formation de complexes entre le cation et l'acide. Les tables donnant les valeurs de R_f peuvent être utilisées dans l'analyse qualitative.

ZUSAMMENFASSUNG

Die R_f-Werte einer Anzahl von Kationen in Lösungsmitteln, welche verschiedene Säuren enthalten, wurden bestimmt. Der R_f-Wert wird in solchen Fällen vom Lösungsmittel beeinflusst, wo sich Komplexe zwischen dem Kation und der im Lösungsmittel enthaltenen Säure bilden. Die Tabellen der R_f-Werten können auch in der qualitativen Analyse benutzt werden.

REFERENCES

[1] M. Lederer, *Anal. Chim. Acta*, 3 (1949) 476.

[2] T. V. Arden, F. H. Burstall, G. R. Davies, J. A. Lewis, and R. P. Linstead, *Nature*, 162 (1948) 691.

[3] M. Lederer, *Nature*, 162 (1948) 776.

[4] F. H. Burstall, G. R. Davies, R. P. Linstead, and R. A. Wells, *Nature*, 163 (1949) 64.

[5] M. Lederer, *Nature*, 163 (1949) 598.

[6] F. H. Pollard, J. F. W. McOmie, and H. M. Elbeih, *Nature*, 163 (1949) 293.

[7] A. Lacourt, G. Sommereyns, E. Degeyndt, J. Baruh, and J. Gillard, *Nature*, 163 (1949) 999.

[8] M. Lederer, *Aust. J. of Science*, in press.

[9] M. Lederer, *Science*, 110 (1949) 115.

Received March 30th, 1950

MECHANISM OF THE ELECTROCHEMICAL PHENOMENA OCCURRING DURING "DEAD-STOP" TITRATIONS

by

PAUL DELAHAY

Department of Chemistry, Louisiana State University, Baton Rouge, La. (U.S.A.)

The "dead-stop" method of titration of FOULK AND BAWDEN[1] has found but few applications, although it yields accurate results and requires only inexpensive equipment[2]. This situation results perhaps from the fact that the electrochemical phenomena involved have never been explained in a satisfactory manner[3] and the apparently empirical character of the method may have deterred further application. It is the purpose of the present paper to fill this gap and to explain the phenomena occurring during a "dead-stop" titration. Since polarization curves will be used in this discussion, some principles pertaining to these curves will be briefly discussed.

POLARIZATION CURVES FOR REVERSIBLE AND IRREVERSIBLE REACTIONS

Let us call E_r the reversible potential corresponding to the following Redox system

$$x\ \mathrm{Ox} + m\mathrm{H}^+ + ne^- = y\ \mathrm{Red} + z\mathrm{H_2O} \qquad (1)$$

for a given pH and given values of the activities a_{Ox} and a_{Red}. A platinum electrode dipping in a solution in which equilibrium (1) is established, acquires the potential E_r. When the potential E of the platinum electrode is modified by application of an external difference of potential between the platinum electrode and a reference electrode, a current will flow through the cell. Oxidation or reduction will take place at the platinum electrode depending on the value of this applied difference of potential. The variations of the current as a function of E are represented in Fig. 1 A. Current I_a corresponds to oxidation at the platinum electrode, current I_c to reduction. At the reversible potential E_r the current is zero. If concentration polarization does not occur, the current varies linearly with E and is inversely proportional to the resistance of the cell (dotted line). If concentration polarization occurs, the current varies as shown qualitatively in Fig. 1 A (solid line).

In the case of an irreversible system, the oxidation and the reduction processes require the overvoltages η_a and η_c respectively. Since the overvoltages may be as large as 1 volt (Fig. 1 B), the potential of the platinum electrode may be modified over a large range of potentials while no current is flowing through the cell.

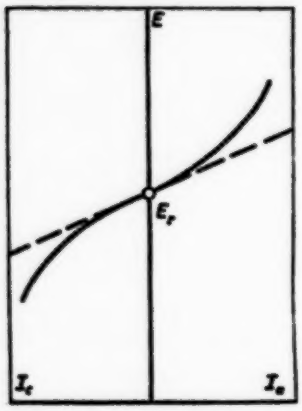


Fig. 1 A. Polarization curve for a reversible Redox system. I_a and I_c anodic and cathodic currents, E_r reversible potentiel.

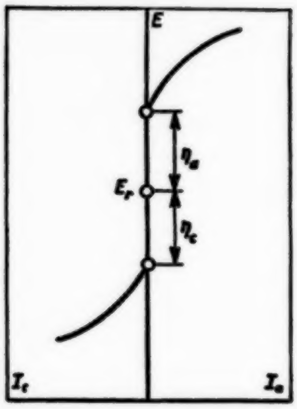


Fig. 1 B. Case of an irreversible reaction. η_a and η_c anodic and cathodic overvoltages.

CURRENT-VOLTAGE CURVES FOR A PLATINUM ELECTRODE PAIR

Two identical platinum electrodes dipped in the solution in which the reversible equilibrium (1) is established acquire the same potential. If a small external difference of potential of say 0.01 volt is applied between the platinum electrodes, a current flows through the cell. Oxidation occurs at one electrode while reduction takes place at the other electrode. If concentration polarization does not occur, the current flowing through the cell increases linearly with the difference of potential applied (Fig. 2 A). The cell behaves like a resistance obeying OHM's law.

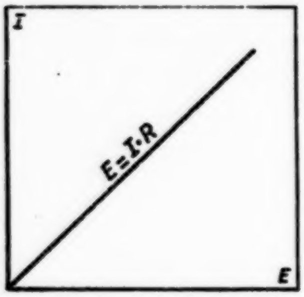


Fig. 2 A. Current-voltage curve with a platinum electrodes pair for a reversible Redox system.

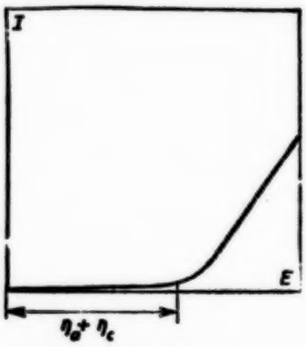


Fig. 2 B. Same for an irreversible Redox system.

References p. 640.

The slope of the straight line $I = \frac{E}{R}$ is inversely proportional to the total resistance of the circuit. Since the resistance is relatively low (a few hundred ohms) the current corresponding to an applied e.m.f. as low as 0.01 volt can be easily measured with a portable galvanometer of low sensitivity.

In the case of an irreversible process the difference of potential to be applied between the platinum electrodes should be larger than $\eta_a + \eta_c$ (Fig. 1 B) in order to observe a current (Fig. 2 B). As a result no current is observed in such a case when a difference of potential of only 0.01 volt is applied between the platinum electrodes.

VARIATION OF CURRENT DURING "DEAD-STOP" END POINT TITRATIONS

Titration of an irreversible Redox system by a reversible Redox system

The titration of thiosulfate by iodine is an example of such a case. The reactions involved are as follows:

$$\text{for the solution, } 2\, S_2O_3^{-2} \rightarrow S_4O_6^{-2} + 2\, e^- \qquad (1)$$

$$\text{for the reagent, } I_2 + 2\, e^- \rightarrow 2\, I^- \qquad (2)$$

Before the end point the solution contains the species $S_2O_3^{-2}$ and $S_4O_6^{-2}$. The current is practically zero because the thiosulfate-tetrathionate system is irreversible[4(p.68)] (Fig. 3). After the end point an excess of iodine is in solution and a relatively large current is observed because the iodine-iodide system is

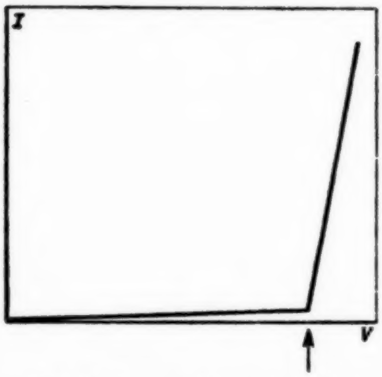


Fig. 3. Variations of current during the titration of an irreversible Redox system by a reversible Redox system. Same for the precipitation titration by a reversible Redox system as reagent and the precipitation titration in presence of an additional depolarizer.

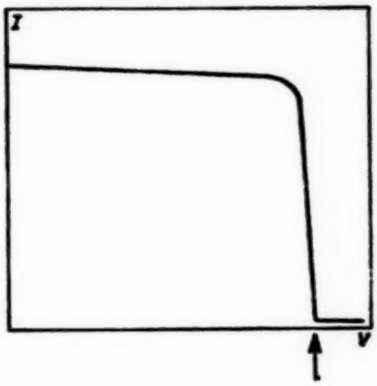


Fig. 4. Variations of current during the titration of a reversible system by an irreversible system.

reversible[4(p.56)]. The end point is thus indicated by a sudden increase of current. It should be pointed out that iodine is also present in solution before the end point, but only at an extremely low concentration. Therefore the current for the iodine-iodide couple is negligible before the end point.

Titration of a reversible Redox system by an irreversible Redox system

The titration of a solution of iodine by thiosulfate is an example of this type of reaction. Before the end point I_2 and I^- are present and a large current is observed since the system I_2/I^- is reversible (Fig. 4). Just before the end point the iodine concentration decreases rapidly and the current decreases accordingly. At the end point the iodine concentration is extremely low and the current is practically zero. After the end point the current remains very small since the $S_2O_3^{-2}/S_4O_6^{-2}$ couple is irreversible.

Precipitation titration with a reversible Redox system as reagent

This case is encountered for example in the titration of a zinc salt by potassium ferrocyanide. This titration was suggested by CLIPPINGER AND FOULK[5]. The technique of the titration has been described by SWINEHART[6]. The composition of the precipitate $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2$ is constant provided an excess of ammonium sulfate is present as in the case of the potentiometric determination[7]. The ferricyanide may be added in small quantity but in general this is not necessary because the ferrocyanide solution contains a small amount of ferricyanide resulting from the oxidation of ferrocyanide by air.

Before the end point the concentration of ferrocyanide in solution is extremely low and the current is practically zero. Immediately after the end point the concentration of ferrocyanide ion increases rapidly and a large increase of current is observed because the ferrocyanide-ferricyanide couple is reversible[4(p.212)]. The current thus varies as shown in Fig. 3. Zinc ion does not interfere because there is no substance in solution which could be oxidized at the potential at which the discharge of Zn^{+2} ion takes place ($E_o = -0.762$ volt,[4 (p. 155)]).

Precipitation titration in presence of an additional depolarizer

It has been reported that the "dead-stop" end point method is applicable to the titration of halides by silver nitrate in presence of sodium nitrite[5]. The curve obtained is similar to Fig. 3. The mechanism of the end point detection is the following.

Before the end point the current is practically zero because the reaction

$$NO_2^- + H_2O \rightarrow NO_3^- + 2\ H^+ + 2\ e^- \qquad (2)$$

is not reversible although the anodic overvoltage is not very large[4(p.86)]. Immediately after the end point the concentration of silver ion increases suddenly. Ag^+ ion is reduced at one electrode while NO_2^- is oxidized at the other electrode. As a result the current increases rapidly after the end point.

The reversible potential for the couple NO_3^-/NO_2^- is

$$E = 0.84 - 0.059\ \text{pH} + 0.0295 \log \frac{a_{NO_3^-}}{a_{NO_2^-}}$$

If one assumes that the titration is carried out at pH 7 and that the contribution of the term in $\log \frac{a_{NO_3^-}}{a_{NO_2^-}}$ is negligible, the reversible potential for reaction (2) is 0.43 volt. The standard potential for the Ag^+/Ag couple is 0.80 volt[4 (p.176)] and therefore the reduction of Ag^+ ion occurs at a potential at which the oxidation of NO_2^- takes place even for low Ag^+ concentrations.

Possible role of dissolved oxygen

It is sometimes assumed that oxygen is playing a role in the mechanism accounting for the variations of current during a "dead-stop" titration. This assumption, however, is usually not justified because the O_2/H_2O couple is very irreversible in both directions[4(p.35)]. Oxygen could be of importance only when the reagent used in the titration is oxidized at potentials at which oxygen is actually reduced on a platinum electrode, i.e. approximately + 0.2 volt.

ACKNOWLEDGEMENT

The author is indebted to Professor P. VAN RYSSELBERGHE of the University of Oregon for valuable comments on this paper.

SUMMARY

The causes of current variations for various "dead-stop" titrations are discussed. Redox titrations are possible provided that either the reagent or the analyzed solution is an irreversible Redox couple. The "dead-stop" method cannot be applied to a Redox titration for which both the reagent and the analyzed solution are reversible or irreversible Redox couples. Precipitation titrations in which the reagent is a reversible Redox system are possible. Precipitation titrations in presence of an additional depolarizer are also possible.

RÉSUMÉ

L'auteur discute les phénomènes électrochimiques à la base des titrages "dead-stop". Les titrages Redox péuvent être exécutés à condition que le réactif ou la solution à analyser soit un couple Redox irréversible. La méthode ne peut pas être appliquée lorsque le réactif et la solution à analyser sont tous deux des couples réversibles ou irréversibles. La méthode ést égalemént applicable aux titrages par précipitation dans les cas où le réactif est un couple Redox réversible. Les titrages par précipitation peuvent également être exécutés après addition d'une substance dépolarisante.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Ursachen der Stromschwankungen bei verschiedenen "dead stop"-Titrationen werden erörtert. Redox-Titrationen sind unter der Bedingung möglich, dass entweder das Reagens oder die zu analysierende Lösung ein irreversibles Redox-System darstellen. Die "dead-stop"-Methode kann nicht angewendet werden, wenn sowohl das Reagens als die zu analysierende Lösung reversible oder irreversible Redoxpaare sind. Titrationen durch Fällung, bei denen das Reagens ein reversibles Redox-System ist, sind möglich. Man kann auch in Gegenwart eines Depolarisiermittels durch Fällung titrieren.

REFERENCES

[1] C. W. Foulk and A. T. Bawden, *J. Am. Chem. Soc.*, 48 (1926) 2045.
[2] N. H. Furman and E. B. Wilson, *ibid.*, 50 (1928) 277.
[3] W. Böttger and H. E. Forche, *Mikrochemie*, 30 (1942) 138.
[4] W. M. Latimer, *The Oxidation States of the Elements and their Potentials in Aqueous Solutions*, Prentice Hall, Inc., New York (1938).
[5] D. R. Clippinger and C. W. Foulk, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 11 (1939) 216.
[6] D. F. Swinehart, paper presented at the 115th National Meeting of the American Chemical Society in San Francisco (March 1949).
[7] I. M. Kolthoff and N. H. Furman, *Potentiometric Titrations*, p. 270, Wiley, New York (1926).

Received April 12th, 1950

BOOK REVIEWS

Chimie générale, par PAUL PASCAL. Deuxième volume: *Cinétique*; *Thermodynamique*; *Equilibres*. Masson & Cie, Paris 1950, 464 pages avec 230 figures, broché 1700 fr. fr.

Ce deuxième volume présente, sous une forme claire, les problèmes classiques fondamentaux de la chimie générale: la cinétique, la thermodynamique et les équilibres. Il forme un contraste réel avec le premier volume consacré à l'atomistique et aux problèmes fondamentaux de structure, dans lequel la même chimie générale se trouve exposée, par le fait même, sous une forme plus moderne.

Historiquement parlant, les questions traitées dans ce deuxième volume rappelent les exposés classiques sous lesquels se présentait la chimie générale au début de ce siècle: thermodynamique statique et dynamique chimiques. PAUL PASCAL en a fait un exposé magistral et a fait ainsi oeuvre fort utile pour les étudiants des hautes écoles.

On eut préféré, peut-être, des contacts plus intimes entre les deux volumes; il est probable toutefois que des ponts seront jetés entre les deux aspects: thermodynamique d'une part et structurel d'autre part au cours du troisième volume, qui paraîtra sous peu sous le titre: *L'individu physico-chimique* ou et même du quatrième, dont la publication est déjà annoncée.

Quoiqu'il en soit, le lecteur trouvera ici de belles leçons consacrées à cinq chapitres importants: La cinétique chimique; La propagation des réactions (systèmes explosifs); La photochimie; La thermodynamique chimique; L'étude de l'équilibre des systèmes, y compris l'allotropie dynamique.

La *Chimie générale* de PAUL PASCAL aura contribué, par la publication de ce deuxième volume, à consolider les bases solides sur lesquelles la chimie physique a pu être édifiée et constitue ainsi un ouvrage didactique de haute portée, destiné à rendre service à l'enseignement réservé aux chimistes et aux physico-chimistes.

J. GILLIS (Gand)

Das Polarisationsmikroskop. Eine Einführung in die mikroskopische Untersuchungsmethodik durchsichtiger kristalliner Stoffe für Mineralogen, Petrographen und Naturwissenschaften im Allgemeinen, von CONRAD BURRI, Professor an der eidgenossischen technischen Hochschule in Zürich, Verlag Birkhäuser, Basel, 1950. 308 pages, 168 figures dans le texte et 4 planches de diagrammes.

Comme l'indique l'auteur dans un préambule, cet ouvrage est destiné à combler une lacune existant entre les ouvrages très élémentaires de cristallographie optique et les traités comportant un appareil mathématique considérable. Il doit, en quelque sorte, remplacer le *Traité de technique minéralogique et pétrographique* de L. DUPARC ET F. PEARCE, édité en 1907 et depuis longtemps épuisé; toutefois, ce dernier traité comportait des développements mathématiques plus importants, tandis que l'ouvrage de C. BURRI, plus simple, insiste davantage sur le côté pratique des recherches en lumière polarisée.

Cet ouvrage permettra aux débutants de s'initier rapidement aux lois et aux applications de la cristallographie optique, tout en donnant aux candidats plus avancés une connaissance suffisante des principaux chapitres de cette science; enfin, pour les chimistes et les biologistes, cet ouvrage constitue un guide pratique permettant d'utiliser avec fruit les applications de la lumière polarisée.

L'auteur a dirigé pendant de longues années les travaux pratiques de microscope polarisant à l'Ecole polytechnique de Zürich; sa grande expérience pédagogique se manifeste clairement tout au long de son traité. Le souci de ne pas entraîner le lecteur dans de pures digressions théoriques, la concision des exposés et le soin particulier avec lequel les méthodes appliquées sont détaillées, constituent le côté très attrayant de cet ouvrage.

Après une brève et utile introduction rappelant l'évolution des théories sur la nature de la lumière, l'auteur expose les principes de la théorie ondulatoire et de la double réfraction; suit une description des différents types de microscopes polarisants et de leurs accessoires. Après un rappel des procédés de recherche en lumière naturelle, C. **Burri** expose le mécanisme des phénomènes de polarisation chromatique et les méthodes de détermination des retards et des angles d'extinction. Le chapitre suivant est consacré aux recherches conoscopiques (figures en lumière convergente) et à la dispersion. La détermination des indices de réfraction, notamment par les méthodes par immersion, présente un intérêt particulier pour les chimistes et les biologistes, qui justifie pleinement la large place qui lui a été réservée. Enfin, la méthode universelle de **Féodoroff** fait l'objet d'un chapitre spécial, comportant de nombreux exemples.

Le style direct et le caractère essentiellement pratique de cet ouvrage lui vaudront sans aucun doute les suffrages de nombreux lecteurs, désireux de connaître et d'utiliser les applications de la lumière polarisée.

M. **Gysin** (Genève)

PITTSBURGH CONFERENCE ON ANALYTICAL CHEMISTRY AND APPLIED SPECTROSCOPY

Date Changed

The 1951 Pittsburgh Conference on Analytical Chemistry and Applied Spectroscopy will be held at the William Penn Hotel, Pittsburgh, Pennsylvania March 5-7 (formerly February 28 - March 2).

The Conference is jointly sponsored by the Analytical Chemistry Group of the Pittsburgh Section of the Americal Chemical Society and the Spectroscopy Society of Pittsburgh.

An Exposition of Modern Laboratory Equipment will be a feature of the Conference.

QUAESTIONES IN FORO

2. (This journal, 4 (1950) 560). — Un chimiste de la B.D.H. s'étonne que ses résultats diffèrent de ceux publiés par MM. **Borrel et Pâris** (*Anal. Chim. Acta*, 4 (1950) 267) au sujet des températures de séchage de l'oxinate de manganèse.

Nous ne pouvons que confirmer l'expérience du chimiste de la B. D. H. en nous reportant à notre publication antérieure avec T. **Dupuis et** J. **Besson** (*Anal. Chim. Acta*, 3 (1949) 603) dont les résultats ont été précisément mis en doute par MM. **Borrel et Pâris**. Légèrement humide, c'est-à-dire tel qu'il se présente dans une analyse normalement conduite, l'oxinate de manganèse dihydraté commence à se dissocier à 60°. Il ne peut donc être stable à 105° et encore moins à 117°. Avec notre enregistrement continu, nous avons trouvé que le produit anhydre est complètement formé à 117°, mais il est hors de doute qu'un chauffage prolongé à 105° permette l'obtention de ce dérivé anhydre. Nous recommandons le domaine 117-160° pour effectuer le séchage en un temps minimum en vue d'une analyse en série.

C. **Duval**, *Laboratoire de Chimie C, Sorbonne*

ANALYTICA CHIMICA ACTA

Vol. 4 (1950)

SUBJECT INDEX

Chr. = Chromatography — chromatographie — chromatographische Analyse
Col. = Colorimetric analysis — colorimétrie — kolorimetrische Analyse
Grav. = Gravimetric analysis — gravimétrie — gravimetrische Analyse
Id. = Identification reactions — identification (réactions) — Identifizierungsreaktionen
M. = Miscellaneous — divers — Verschiedenes
Pol. = Polarography — polarographie — Polarographie
Pot. = Potentiometric, conductometric and electrometric analysis — potentiométrie, conductométrie et électrométrie — potentiometrische, konduktometrische und elektrometrische Analyse
Thr. = Theoretical — théorie — Theoretisches
Th.G. = Thermogravimetric analysis — analyse thermogravimétrique — Thermogravimetrische Analyse
Vol. = Volumetric analysis — volumétrie — volumetrische Analyse.

	Chr.	Col.	Grav.	Id.	M.	Pol.	Pot.	Thr.	Th.G.	Vol.
Adsorption indicator Adsorptionsindikator								213		38, 109, 213
Ag			370						393	213
Al		517	379	6						
Analyse Analysis	629			1, 440						
As			486						262	380, 468
Au			371							
B									55	
Be				6						
Bi			351, 382		428					
Book review					108, 212, 322, 556, 641					
Br									615	109, 213
Bücherbesprechungen					108, 212, 322, 556, 641					

	Chr.	Col.	Grav.	Id.	M.	Pol.	Pot.	Thr.	Th.G.	Vol.
Burette										130, 242, 573
C					118, 401					
Ca				12						379, 583
Cd			602		389	204	389		190	
Citrate				6						
Citrate (Nb, Ta, Pa)					328					
Cl									615	109, 213
Co		142, 375		333						
Communications					107, 211, 437, 642					
Communiqués					107, 211, 437, 642					
Copper slimes					366					
Coprécipitation					561					
Cr						551				
Creuset			245							
Crucible			245							
Cu		23, 91, 135		23, 333		204, 542	368, 536, 539			369, 482
Dead Stop (titration)							635	635		
Désagrégation oxydante					458					
Dureté (eau)										583
Eau oxygénée (décomposition)					566					
Extraction **Extraktion**					228			504		
F	68, 153			6					615	
Fällung					561					
Fe				333		204, 422				242, 378
Fluorid(e)				6						
Fluorure				6						
Ga				6	316					
Ge									186	
H					118, 401					
Halogen **Halogène**									615	

	Chr.	Col.	Grav.	Id.	M.	Pol.	Pot.	Thr.	Th.G.	Vol.
Hardness (water)										583
Härtebestimmung (Wasser)										583
Hexachlorocyclohexan(e)						309				
Hg										344
Hydrogen peroxide (decomposition)					566					
Hypochlorit(e)										468
I									615	213
Indicateur										468, 580
Indicator										
Indikator										
Indicateur d'adsorption								213		38, 109, 213
Indices de saponification					577					
Iodate de Potassium										580
K			475							475
Kaliumjodat										580
Komplexon										583
Kupferschlammen					366					
La					59					
Livres (revue)					108, 212, 322, 556, 641					
Mg			379							583
Microanalytical reactions				1						
Mikroanalytische Reaktionen										
Microburette										130
Mikroburette										
Mitteilungen					107, 211, 437, 642					
Mn										360, 382,
Mo			356, 383						173	
Na										595
Nb (complexes-Komplexe)					328					
Ni		142	374	333						
Notation				1						
O					286, 295					
Oxalat(e)				6						
Oxalat(e) (Nb, Pa, Ta)					328					
Oxinaten									267	
Oxinates										
Oxine										472

	Chr.	Col.	Grav.	Id.	M.	Pol.	Pot.	Thr.	Th.G.	Vol.
P									256	
Pa (complexes-Komplexe)					328					
Pb		453	377, 606	453		204, 422, 542			159	
Pd				333						
Peroxyde d'hydrogène (décomposition)					566					
Phosphat(e)				6, 340						
Pipette										573
Po					620					
Potassium iodate										580
Pt.			372							
Quaestiones in Foro					325, 560, 642					
Ra					620					
Re.					228					
Réaction microanalytique				1						
Rhodanide										38, 109, 213
S			377, 386						623	
Saponification numbers					577					
Sb			247			204, 300	536		498	247, 381
Sc				21						
Schlamms de cuivre					366					
Schreibweise				1						
Se			373							
Sedoheptulose		411								
Si			378	235					50	
Sn						204	536		201, 381	
Ta (complexes-Komplexe)					328					
Tartrat(e)				6						
Tartrat(e) (Nb, Pa, Ta)					328					
Te			373							
Thioacetamid(e)			247, 351, 356, 486, 602, 606							247, 482
Thiocyanate										38, 109, 213
Thioharnstoff										43
Thiourea										43
Thiourée										43
Ti									180	242

	Chr.	Col.	Grav.	Id.	M.	Pol.	Pot.	Thr.	Th.G.	Vol.
Tiegel			245							
Tl	513		513							
U		94								
V									490	
Vanadat(e)				6						
Verseifungszahlen					577					
Wasserstoffsuperoxyd (Zersetzung)					566					
Y					59					
Zersetzung (Oxydation)					458					
Zn				6		204, 422, 542				384

ERRATA

Anal. Chim. Acta, Vol. 4 (1950)

p. 43, line 19: *read* or *for* of

p. 45, line 16: *After the word* chamber, *insert:*
Set aside for 15 minutes. Add 2.0 ml saturated potassium carbonate solution.

S. 204, Titel:	*statt*	Unreinheiten	*soll es heissen*	Verunreinigungen
Z. 16:	,,	Bereicherung	,,	Anreicherung
S. 205, Z. 9 v.u. und folgende	,,	Potenzial	,,	Potential
S. 206, Z. 23	,,	Schwefellösung	,,	schwefelsauren Lösung
S. 207, Z. 13	,,	auf wesentliche negativere	,,	bei wesentlich negativeren

ANALYTICA CHIMICA ACTA

Vol. 4 (1950)

AUTHOR INDEX

Anderson, J. R. A., and Lederer, M., Quantitative paper chromatography. I. Separation and gravimetric determination of thallium . . . 513

Banks, C. V., see Stage, D. V. . .

Beck, G., Über Fällungsreaktionen des Aneurinpyrophosphates mit Scandium und einigen Schwermetallen . . . 21

——, Eine gravimetrische Bestimmungsmethode mit Zentrifugiertiegeln . . . 245

Belcher, R., A reversible indicator for use in oxidimetric titrations with standard sodium hypochlorite . . . 468

——, and Clark, S. J., A reversible indicator for use in titrations with potassium iodate . . . 580

——, and Ingram, G., A rapid micro-combustion method for the determination of carbon and hydrogen . . . 118

—— and ——, The absorption of nitrogen oxides in the microdetermination of carbon and hydrogen . . . 401

——, and Nutten, A. J., The determination of potassium by the cobaltinitrite method . . 475

—— and ——, Studies in the analytical chemistry of sodium. IV. The alkalimetric determination of sodium after precipitation as sodium zinc uranyl acetate . . . 595

Bergamini, C., Masquage des complexes du molybdène par l'ion fluorhydrique. Étude spectrophotométrique . . . 153

Bishop, E., The influence of anions on the morin test for aluminium, gallium, beryllium and zinc, and the identification of certain anions . . . 6

Borrel, M., et Pâris, R., Analyse thermogravimétrique des principaux oxinates métalliques. 267

Bottomley, G. A., Catalysed hydrogen peroxide decompositions . . . 566

Bouissières, G., et Ferradini, C., Emploi de la dithizone pour séparer et purifier le radium D, le radium E et le polonium 610

Buck, J. B., Keister, M. L., and Zelle, M. R., An areal method for calibrating microburettes . . . 130

Burriel-Marti, F., and Lucena-Conde, F., New determination of mercurous salts by volumetric precipitation . . . 344

——, and Pino-Perez, F., Demasking of cyanide complexes. Application to reactions with dimethylglyoxime . . . 333

——, and Ramírez-Muñoz, J., Spectrographic analytic determination of bismuth in its alloys after a preliminary concentration . . . 428

Clark, S. J., see Belcher, R.

Cohen, A. J., see Moeller, T.

Conrad, L. J., see West, Ph. W.

Cozzi, D., Die polarographische Bestimmung der Verunreinigungen an Fe, Cu, Cd, Zn, Sb und Sn im geläuterten Blei 204

——, und Vivarelli, S., Die Oxydation des Antimons (III) an der Quecksilbertropfelektrode 300

Dalen, E. van, see Van Dalen, E.

Deinum, H. W., and Schouten, A., The direct semi-micro determination of oxygen in organic substances 286

Delahay, P., Mechanism of the electrochemical phenomena occurring during "dead-stop" titrations 635

Dupuis, Th., Essai de dosage de l'oxine par iodométrie 472

——, et Duval, C., Sur la thermogravimétrie des précipités analytiques
  XXIX. Dosage du silicium 50
  XXXII. Dosage du molybdène 173
  XXXIII. Dosage du titane 180
  XXXIV. Dosage du germanium 186
  XXXVI. Dosage de l'étain 201
  XXXVII. Dosage du phosphore 256
  XXXVIII. Dosage de l'arsenic 262
  XLII. Dosage des halogènes 615
  XLIII. Dosage du soufre 623

Duval, C., Sur la thermogravimétrie des précipités analytiques
  XXX. Dosage du bore . . . 55
  XXXI. Dosage du plomb . 159
  XXXV. Dosage du cadmium 190

—— et Morette, A., —— XL. Dosage du vanadium 490

——, see Dupuis, Th.

——, see Marin, Y.

——, see Morandat, J.

El-Badry, H., McDonnell, F. R. M., and Wilson, C. L., Inclusion of the less familiar elements in a small-scale non-H_2S scheme of analysis . . . 440

Feigl, F., und Schaeffer, A., Zur analytischen Verwertung der oxydativen Zersetzung organischer Verbindungen auf nassem Wege 458

Ferradini, C., see Bouissières, G.

Flaschka, H., Die Reduktorbürette, ein Hilfsmittel bei volumetrischen Bestimmungen . . . 242

——, und Jakobljevich, H., Die Verwendung von Thioacetamid in der quantitativen Analyse
  I. Die Bestimmung von Antimon 247
  II. Die Bestimmung von Wismut 351
  III. Die Bestimmung von Molybdän 356
  IV. Die Bestimmung von Kupfer 482
  V. Die Bestimmung von Arsen 486
  VI. Die Bestimmung von Cadmium 602
  VII. Die Bestimmung von Blei 606

Gagliardo, E., see Semerano, G.

Goddard, A. P., see Parker, C. A.

Hahn, F. L., Nachweis und Bestimmung von Bleispuren neben Zink 453

——, Füllvorrichtungen für Büretten und Pipetten 573

——, Einfache und rasche Bestimmung von Verseifungszahlen 577

——, Über analytische Anwendungen von Komplexonen. I. Titration von Calcium und Magnesium; Härtebestimmung im Wasser 583

Haïssinsky, M., et Yang Jeng-Tsong, Sur la stabilité de quelques complexes organiques des éléments des quatrième et cinquième groupes du système périodique. II. Oxalates, citrates et tartrates de Nb, Ta et Pa 328

Haurowitz, F., and Lisie, S. G., Quantitative determination of thiourea 43

Horvai, R., Tetrabromophenolphthalein sodium as a colorimetric reagent for cupric ion 91

Hoste, J., On a new copper specific group 23

Ingram, G., see Belcher, R.

Jakobljevich, H., see Flaschka, H.

Jean, M., Sur le dosage du manganèse dans les ferromanganèses et les minerais 360

Keister, M. L., see Buck, J. B.

Kethely, T. W., see Silver, S. D.

Klevstrand, R., see Nordal, A.

Kriete, H. A., see Silver, S. D.

Labalade, M., see Lacroix, S.

Lacroix, S., et Labalade, M., Dosage colorimétrique précis des ions fluorhydriques 68

Lederer, M., The paper chromatography of inorganic cations 629

——, see Anderson, J. R. A.

Lisie, S. G., see Haurowitz, F.

Lucena-Conde, F., see Burriel-Marti, F.

Malissa, H., Zur Charakterisierung mikroanalytischer Reaktionen 1

Marin, Y., et Duval, C., Sur la thermogravimétrie des précipités analytiques
XXXIX. Dosage de l'argent 393

Maron, N., see Michel, G.

McDonnell, F. R. M., see El-Badry, H.

McNabb, W., see Milner, O.

Mehrotra, R. C., Argentometric titration of thiocyanate ions using adsorption indicators . 38

Michel, G., et Maron, N., Détermination polarographique du cuivre, du plomb et du zinc dans les gélatines alimentaires, techniques et photographiques 542

Milner, O., and McNabb, W., Determination of sulfur as barium sulfate in the presence of ferric ion 386

Moeller, T., and Cohen, A. J., Spectrophotometric estimation of gallium in the presence of aluminum 316

Monnier, D., Roesgen, L., et Monnier, R., Étude polarographique de l'hexachlorocyclohexane 309

Monnier, R., see Monnier, D.

Morandat, J., et Duval, C., Sur la thermogravimétrie des précipités analytiques
XLI. Dosage de l'antimoine. 498

Morette, A., see Duval, C.

Nordal, A., and Klevstrand, R., Colorimetric determination of sedoheptulose 411

Norwitz, G., Electrolytic investigations
I. New method for the electrolytic separation of copper and antimony from tin 536
II. New method for the electrolytic determination of copper in tin-base alloys. 539

Nutten, A. J., Studies in the separation of phosphate in elementary qualitative analysis by the titanium method. I. Cation recoveries 340

——, see Belcher, R.

Ovenston, T. C. J., and Parker, C. A., Notes on the spectrophotometric determination of copper as diethyldithiocarbamate 135

—— and ——, Notes on the spectrophotometric determination of cobalt and nickel in the microgram range 142

Pâris, R., see Borrel, M.

Parker, C. A., and Goddard, A. P., The reaction of aluminium ions with alizarin-3-sulphonate with particular reference to the effect of addition of calcium ions 517

——, see Ovenston, T. C. J.

Pino-Perez, F., see Burriel-Marti, F.

Pungor, E., see Schulek, E.

Ramírez-Muñoz, J., see Burriel-Marti, F.

Rasin-Streden, R., A rapid determination of uranium 94

Roesgen, L., see Monnier, D.

Sandell, E. B., Rationale of analytical separations by simple immiscible solvent extraction 504

Schaeffer, A., see Feigl, F.

Schouten, A., see Deinum, H. W.

Schulek, E., und Pungor, E., Argentometrische Bestimmung der Chloride, Bromide und Rhodanide durch Zurücktitration unter Verwendung von Adsorptionsindikatoren . 109

—— und ——, Beiträge zur Theorie der Adsorptionsindikatoren. Farbstoffadsorbate als Säure-Base-Indikatoren . . . 213

Semerano, G., and Gagliardo, E., Polarographic determination of iron, lead and zinc in some zinc ores 422

Silver, S. D., Kethely, T. W., and Kriete, H. A., A method for the microdetermination of cadmium 389

Stage, D. V., and Banks, C. V., The polarographic determination of small amounts of chromium in calcium 551

Tribalat, S., Extraction du chlorure et du perrhénate de tétraphényl-phosphonium par le chloroforme 228

Triché, H., Étude de la précipitation simultanée du chromate d'argent et du carbonate de calcium. Application à la recherche du calcium 12

Van Dalen, E., und De Vries, G., Der Tüpfelnachweis von Kieselsäure durch Reduktion von Silikomolybdänsäure . . 235
Vivarelli, S., see Cozzi, D.
Vries, G. de, see Van Dalen, E.
West, Ph. W., and Conrad, L. J., A comparison study of the coprecipitation of cations by organic and inorganic precipitants 561
Wilson, C. L., see El-Badry, H.
Yang Jeng-Tsong, Sur la radioionographie. Étude de la spécificité des échangeurs d'ions. Séparation lanthane-yttrium. 59
——, see Haïssinsky, M.
Young, R. S., The analysis of copper refinery slimes 366
Zelle, M. R., see Buck, J. B.

QUAESFIONES IN FORO

325, 560

BOOK REVIEWS

The Association of Light Alloys Refiners, *Modern methods for the analysis of aluminium alloys* 212
C. Burri, *Das Polarisationsmikroskop* 641
G. Charlot et D. Bezier, *Méthodes modernes d'analyse quantitative minérale* 323
R. Delaby et J. A. Gautier, *Analyse qualitative minérale à l'aide des stillíréactions* 558
F. G. Fischer, H. W. Kohlschütter, Kl. Schäfer, H. Mayer-Kaupp, *Fortschritte der chemischen Forschung* 556
A. Gehring und R. Fresenius, *Einführung in die quantitative chemische Analyse anorganischer Stoffe*. Band I. *Gewichtsanalyse einschliesslich Elektroanalyse* 323
The Givaudan Index. Specifications of Synthetics and Isolates for Perfumery 322
Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie
  System Nr. 10 (Selen) 108
  System Nr. 18 (Antimon) 108, 324
  System Nr. 68 (Platin) . . . 324
G. Hägg, *Die theoretischen Grundlagen der analytischen Chemie* 559
W. Haynes, *American Chemical Industry (The Chemical Companies)* 557
A. & C. Meurice, *Cours d'analyse des produits des industries chimiques* 557
Organisation for European economic co-operation, *Chemical Products Exportable Surpluses* 558
P. Pascal, *Chimie générale.*
  I. *Atomistique; Problèmes fondamentaux de structure* 324
  II. *Cinétique; Thermodynamique; Équilibres* 641
S. J. W. Pleeth, *Alcohol, a fuel for internal combustion engines* . . 108
Ph. W. West, *Calculations of quantitative analysis* 212

COMMUNICATIONS

Le Comité de Thermodynamique et de Cinétique Electrochimiques 438
International Congress on Analytical Chemistry in 1952 . . . . 211, 437
Journées Internationales de l'Analyse et des Essais 439
The Pittsburgh Conference on Analytical Chemistry and Applied Spectroscopy 642

IN MEMORIAM

W. Böttger 107